MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON EDITORIAL BOARD PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

BAND XL, VIERTES (SCHLUSS-)HEFT

MIT 30 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 31. MÄRZ 1953

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1953

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of "Mikrochemie", Department of Chemistry, Queen's College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die ausländischen Autoren werden im Interesse rascher Veröffentlichung gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte Flugpostpapier zu verwenden und eine Abschrift bei sich zu behalten, um die Rücksendung des Originals mit den Fahnen vermeiden zu können. Den Manuskripten soll eine

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XL. Band 4. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Braddock, L. I. and **Mary L. Willard.** The 2,4-Dinitrophenylhydrazone of Methyl n-Hexyl Ketone 305

Kofler, A. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen 311

de Sousa, A. Ein Mikronachweis für Uran mittels Oxychinolin 319

Dirscherl, W. und **H. Breuer.** Eine einfache Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T ... 322

Kainz, G. und **A. Resch.** Volumetrische Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen 332

Scheibl, F. Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe durch kolorimetrische Pikrinsäurebestimmung 343

Scharrer, K. Spurenelemente 347

de Sousa, A. Mikronachweis von Kobalt mittels Bildung eines Peroxykomplexes 352

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Contribution from The Pennsylvania State College, State College, Pa.

The 2,4-Dinitrophenylhydrazone of Methyl n-Hexyl Ketone.

By

L. I. Braddock and **Mary L. Willard.**

With 5 Figures.

(Received October 27, 1952.)

The 2,4-dinitrophenylhydrazone of methyl n-hexyl ketone was originally reported as melting at 58° C by *Allen*[1] and by *Rose*[2], 60° C by *Kirkpatrick*[3], 61° C by *Reissman*[4], and 69° C by *Matthiessen*[5]. Appa-

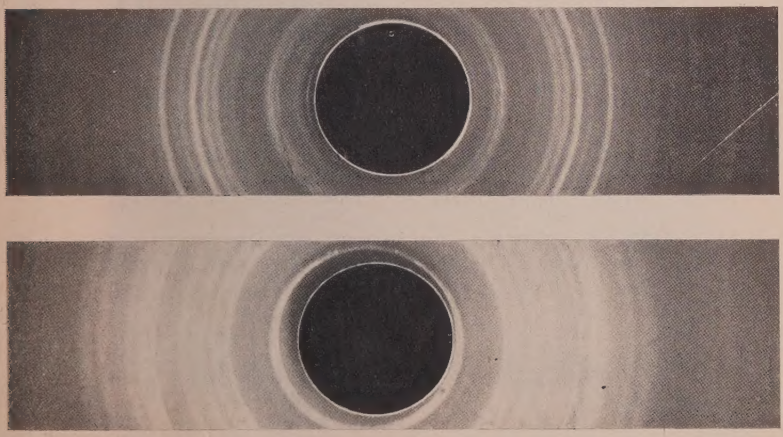


Fig. 1. *X*-Ray Diffraction Patterns of Forms I and II.

rently two stable modifications of this compound are formed. One (I) melts from 89.0–89.8° C and the other (II) from 67.0–67.5° C. Both are stable towards heating, but the latter, if cooled slowly from the melt, forms a third modification (III) melting from 59.6–60° C. This material is in itself quite stable to heat, but reverts to form II on standing several

hours. It is quite possibly identical with the forms reported earlier in the literature. So far, the only possible method of obtaining this form has been by very slowly cooling a fusion of form II.

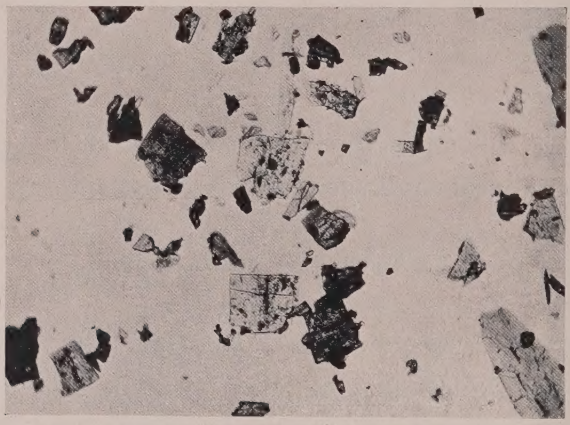


Fig. 2. Form I from Solution.

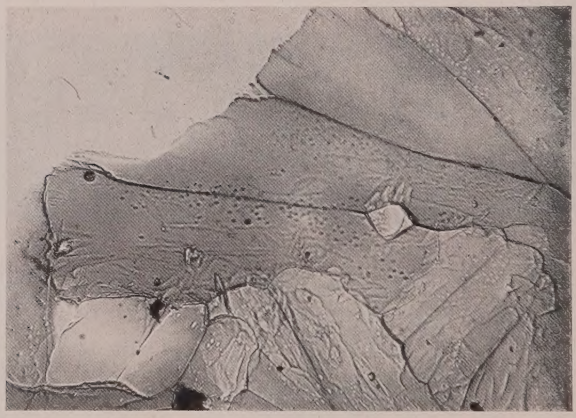


Fig. 3. Form I from Melt.

The conditions causing the formation of one or the other of the forms have not been ascertained. Sometimes a mixture of I and II, separable by fractional crystallization, occurs. Usually, however, only one product is formed.

Forms I and II have the same nitrogen content but differ in crystalline properties, x-ray diffraction data, and melting points. Both have identical ultraviolet and infra red absorption maxima and the same

molecular weights. Forms I and II may be isomers, and forms II and III polymorphs. It was not possible to determine the respective configurations of the different modifications.

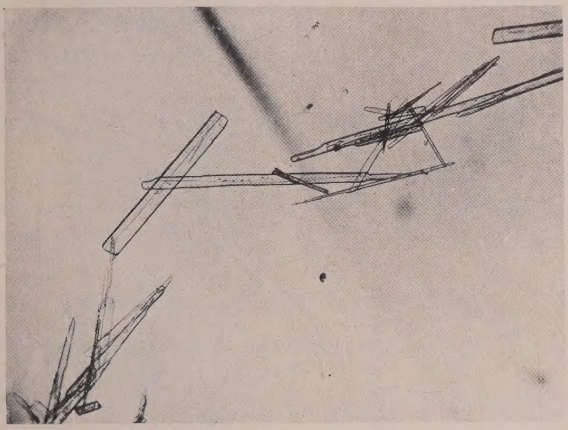


Fig. 4. Form II from Solution.

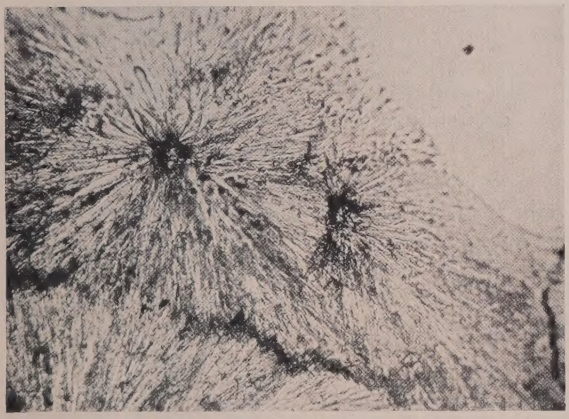


Fig. 5. Form III from Melt of Form II.

Experimental.

Methods.

A *Beckman* Model DU spectrophotometer was used for measuring transmission at various wave lengths of solutions of form I (0.015 g/l of 95% ethanol) and form II (0.019 g/l of 95% ethanol) of methyl n-hexyl ketone 2,4-dinitrophenylhydrazone.

Table I. The Physical Properties of the 2,4-Dinitrophenylhydrazones of Methyl n-Hexyl Ketone.

Property	Form I	Form II	Form III
Crystal System:	monoclinic or triclinic	orthorhombic or monoclinic	orthorhombic[3]
Form and Habit:	010 plates and blades from 95% ethanol, elongated along „c“	acicular from alcohol 95%, elongated along „c“	acicular and bladed from 95% ethanol and fusion; silhouette angle (not present on all faces) = 75°42′
Color:	yellow	yellow	yellow
Refractive Indices:	$n_1 = 1.460$ Bxa or Bxo $n_2 > 1.74$	$n_1 = 1.70$ $n_2 = 1.72$	$n_1 = 1.430$ n_2 between 1.65 and 1.74
Elongation:	positive	negative	negative
Extinction:	oblique	parallel	parallel
Orientation:	optic plane vertical to 010 $Y \wedge c = -4°$	face contains either a Bxo or a flash figure	$X = C$; other orientations difficult to determine[3]
Optic Sign: 2 E:			negative[3] 66° (5461 A); 67° (5769—91 A)[3]
Pleochroism:	yellow for vibrations parallel to X; orange for other vibrations	very weak	X 4500—6800 A[3], Y 5200—6800 A[3] Z 5300—6800 A[3]
Fusion Crystals:	Massive plates	masses of pleochroic radiating needles (Form III)	Same as for Form II. No change in properties
Dumas Nitrogen:	Calc. 18.18% Obs. 18.01%	Calc. 18.18% Obs. 18.02%	
Molecular Weight:	Calc. 308 Obs. 298 (3%)	Calc. 308 Obs. 332 (8%) A 50% mixture of Form I with Form II had a value of 308	
Ultraviolet Absorption: (Solution)	*Wave length (min.)* — *e* 229 mμ — 14,800 260 — 9,400 361 — 19,100		
Hot Stage Melting Points:	89.0—89.8° C remelted 88.8—89.8° C No transformations observed Mixed with Form II 83.6—88.2° C Mixed with Form II 65.5—75.5° C	67.0—67.4° C; 67.0—67.5° C remelted # 1 59.0—59.4° C # 2 59.6—60.0° C # 3 59.4—60.0° C	58.0° C (taken on electrically heated metal block)

The optical crystallographic data was obtained with a Spencer 42 AC polarizing microscope and illumination by a tungsten bulb. The data listed beside was sufficient for identification purposes.

The powder x-ray patterns were run by Dr. *R. Pepinsky* of The Pennsylvania State College.

Molecular weights were determined by freezing point depressions of benzene solutions[6].

The melting points and fusion studies were made with a polarizing microscope fitted with a hot stage similar to that described by *Grannick*[7]. The melting point was taken as the temperature at which the polarization colors disappeared. The temperatures were recorded with a potentiometer manufactured by the Rubicon Company of Philadelpia.

Preparation of Methyl n-Hexyl Ketone.

The ketone was prepared from capryl alcohol, b. pt. 171° C/733 mm, by a sodium dichromate oxidation[8].

Preparation of the 2,4-Dinitrophenylhydrazones.

The 2,4-dinitrophenylhydrazone of methyl n-hexyl ketone, m. pt. 67.0–68.0° C, was prepared by *Allen*'s method[1]. The main crop was carried through six steps of a fractional crystallization from 95% ethanol with the following results: m. pt. of least soluble material 87.5° C (constant from ligroin); m. pt. of most soluble material 65.0° C; m. pt. of intermediate material about 67.5–68.0° C.

A portion of the material melting at 67.0° C was fused in an oven and allowed to cool there. It super-cooled to about 32.0° C before solidifying, m. pt. 58.0° C. The next day the material melted at 67.0° C. This was found to be characteristic of form III. These melting points were obtained in the normal manner in an electrically heated metal block.

Summary.

The 2,4-dinitrophenylhydrazone of methyl n-hexyl ketone exists in three modifications, two of which are stable. Forms I and II may be isomers and forms II and III polymorphs.

Zusammenfassung.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Methyl-n-hexyl-Ketons existiert in drei Modifikationen, von denen zwei stabil sind. Die Formen I und II dürften Isomere sein, während II und III vermutlich polymorphe Modifikationen darstellen.

Résumé.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone de la méthyl n-hexylcétone existe sous 3 modifications dont 2 sont stables. Les formes I et II peuvent être isomères et les formes II et III polymères.

Bibliography.

[1] *C. F. H. Allen*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2955 (1930).
[2] *H. A. Rose*, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State College (1950).
[3] *A. F. Kirkpatrick*, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State College (1943).
[4] *T. L. Reißmann*, Private Communication.
[5] *G. Matthiessen*, Arch. Pharmaz. **284**, 62 (1951).
[6] *F. Daniels* et al., Experimental Physical Chemistry, 2nd ed., p. 84, New York: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1949.
[7] *S. Grannick*, Science **80**, 272 (1934).
[8] *G. Verhulst* and *C. Glorieux*, Bull. soc. chim. Belg. **41**, 501 (1932).

Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. November 1952.)

Nach früheren Untersuchungen[1, 2, 3] ist die Kristallisationsfolge in unterkühlten Gemischen von der unter den gegebenen Bedingungen für jede Substanz resultierenden Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig. Bei Anwesenheit von Keimen beider Komponenten ist die primäre Abscheidung einer Komponente in einem *unterkühlten* Gemisch noch nicht beendet, wenn die Restschmelze die eutektische Konzentration angenommen hat, sondern sie erfolgt solange, bis die Kristallisationsgeschwindigkeiten (K. G.) beider Komponenten in der Restschmelze gleich geworden sind. Erst dann können beide Komponenten gleichzeitig, das ist quasi-eutektisch, kristallisieren. Die Lage des Konzentrationsbereiches mit *gleichzeitiger Kristallisation*, das ist der *quasi-eutektische Synkristallisationsbereich* (S. B.), ist für jedes Stoffpaar charakteristisch. Je nachdem, ob der S. B. bei den messungszugänglichen Unterkühlungsgraden vollständig außerhalb der eutektischen Konzentration liegt oder diese umgibt, wurden Typus A und B unterschieden[2]. Als Typus C wird eine Kombination der Typen A und B bezeichnet. Das bei den früheren Untersuchungen beschriebene Verhalten der verschiedenen binären Systeme findet seinen Ausdruck in der Lage der *Isothermen der K. G.*, worüber hier berichtet werden soll.

Impft man eine in einem Röhrchen oder zwischen Objektträger und Deckglas befindliche *unterkühlte* Mischschmelze zweier organischer Stoffe mit beiden Komponenten, so kann man den Erstarrungsvorgang an dem Fortschreiten der Kristallisationsfronten der *primären* und der *sekundären* Kristallisation verfolgen. Bei Impfen mit nur *einer* Komponente bildet sich auch nur *eine* Kristallisationsfront aus, sofern die beiden Stoffe aufeinander keine keiminduzierende Wirkung ausüben.

Die K. G. eines Stoffes wird durch Beimengung einer zweiten Substanz im allgemeinen stark herabgesetzt. Der Grad dieser Verminderung hängt neben der K. G. auch von anderen spezifischen, aber nicht genauer definierbaren Eigenschaften der beigemischten Substanz ab. Manche Stoffe zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, in Mischungen mit anderen die K. G. besonders stark herabzusetzen, wie z. B. Antipyrin oder Pyramidon.

Die K. G. in einer Mischung wird insbesondere von zwei Faktoren bestimmt, und zwar von der spezifischen K. G. in Abhängigkeit vom Unterkühlungsgrad[4, 5] und von der im wesentlichen von den Konzentrationsverhältnissen abhängigen Diffusionsgeschwindigkeit. Die folgenden Untersuchungen wurden an mikroskopischen Präparaten unter Verwendung eines Heiztisches[3] durchgeführt. Bei dieser Versuchsanordnung kann die *Kristallisationswärme* wegen der geringen zur Verwendung kommenden Substanzmenge *vernachlässigt* werden, so daß Kristallisations- und Unterkühlungstemperatur als identisch angesehen werden können. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die experimentellen Ergebnisse gestützt.

Am System *Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol* (Eut. 78°, 53% Dinitrophenol) unterscheiden sich die Komponenten in bezug auf die K. G. insofern, als Acetanilid bei einer Unterkühlung von etwa 40° den maximalen Wert erreicht (146 mm pro Min.[6]), während 2,4-Dinitrophenol sich abnorm verhält, da dessen K. G. bei etwa 30° Unterkühlung nicht einen konstanten, von der Unterkühlung unabhängigen Wert annimmt[4], sondern bei weiterer Unterkühlung noch weiter anwächst. Abb. 1a zeigt das Schmelzdiagramm des genannten Systems mit dem zugehörigen quasi-eutektischen Bereich (S. B.); darunter sind die Isothermen der K. G. für die Unterkühlungstemperaturen 70°, 60° und 50° dargestellt.

Die steil abfallende Kurve für die K. G. des sich *primär* abscheidenden Acetanilids links wird von der Kurve der sekundären Kristallisation jeweils im Punkt *m* geschnitten, die der K. G. von Dinitrophenol rechts im Punkt *n*. In dem Konzentrationsintervall zwischen *m* und *n* schreitet nur *eine* Kristallisationsgrenze fort, auch dann, wenn gleichzeitig Keime beider Komponenten vorhanden sind.

Die *sekundäre* Kristallisation ist kein Vorgang, der an eine gleichartige Zusammensetzung der Restschmelze gebunden ist; denn die Isotherme für ihre K. G. besteht aus zwei voneinander unabhängigen Kurvenästen, die im rechten und linken Teil des Diagramms meist durch verschiedene Werte gekennzeichnet sind. Bei Konzentrationen links bzw. rechts vom Schnittpunkt der primären und sekundären Kristallisationsgeschwindigkeits-Isothermen *m* bzw. *n* ist es für die Messung gleichgültig, ob die unterkühlte Schmelze sofort mit beiden Komponenten geimpft wird oder zuerst mit Acetanilid bzw. Dinitrophenol und nachher mit

dem Eutektikum. Zur Bestimmung der Verlängerungen der Isothermen in ihre instabilen Gebiete, das ist für die primäre Kristallisation der Kurventeil zwischen m und z oder n und x der Abb. 1 c, für die sekundäre Kristallisation jeweils der Kurventeil zwischen m und k oder l und n, muß hingegen stets durch Impfung mit Acetanilid bzw. Dinitrophenol für die primäre Abscheidung dieser Komponenten gesorgt werden. Die Bestimmung ist trotz einseitiger Impfung dann nicht möglich, wenn die primäre Kristallisation die sekundäre induziert. Der Nullpunkt für die primäre K. G. ist für jeden Unterkühlungsgrad durch die Sättigungskurven Ea' und Eb' gegeben. Die Tatsache, daß die Verlängerungen der primären Kristallisation experimentell bestimmt werden können, beweist, daß die Kristallisationswärme nicht in Erscheinung tritt.

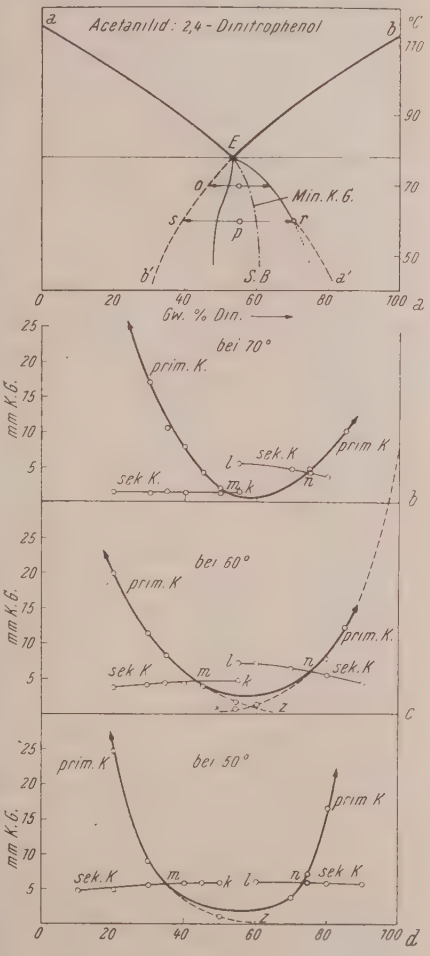


Abb. 1.

Bei Mischungen mit 55% Dinitrophenolgehalt kann man bei verschiedener Lenkung der Primärkristallisation zwei Paare von Werten der K. G. erhalten, wie die Isothermen bei Unterkühlung auf 60° (Abb. 1 c) zeigen. Die Ursache des Unterschiedes der K. G. ist auf die Lage des S. B. zurückzuführen. Impft man eine 55%ige Mischung der Abb. 1a bei Unterkühlung auf 60° mit Acetanilid, so verschiebt sich die Zusammensetzung der Restschmelze gegen rechts, maximal bis zum Punkt r der Sättigungskurve Ea'; diese Konzentration liegt eben noch am Rande des S. B. Die nun durch Impfen mit Dinitrophenol ausgelöste sekundäre Kristallisation verläuft mit der etwa dieser Zusammensetzung entsprechenden Geschwindigkeit. Impft man aber beim Punkt p der Abb. 1 a zuerst mit Dinitrophenol, so verschiebt sich die Konzentration

der Restschmelze nach links, maximal bis zum Punkt s der Sättigungskurve Eb'. Bei einer darauf folgenden Impfung mit Acetanilid kann diese Schmelze nicht sofort quasi-eutektisch erstarren, da ihre Konzentration nicht im S. B. liegt, sondern es tritt zunächst sehr rasch die Kristallisation von A im Sinne einer „Hofbildung“[7, 8] ein und erst als dritter, unmittelbar nachfolgender Kristallisationsakt die quasi-eutektische Abscheidung. Die Überlagerung der beiden letzten Vorgänge bewirkt ein Ansteigen der K. G. der sekundären Kristallisation.

Von besonderem Interesse ist jener Kurventeil der Isothermen, der jeweils zwischen den Punkten m und n liegt. Dieser Bereich entspricht jenem Konzentrationsintervall, in dem bei Impfen mit beiden Komponenten nur eine *einzige* Kristallisationsfront *quasi-eutektisch* fortschreitet. Der Abscheidungsvorgang ist jedoch nicht in allen Punkten dieser Kurve gleichartig. Nur der mittlere, flach gekrümmte Teil ist als Isotherme der annähernd gleichzeitigen Abscheidung beider Komponenten anzusehen, während jeder steil aufsteigende Ast den Effekt einer *gekoppelten Kristallisation* darstellt. In dem zugehörigen Konzentrationsintervall läuft nämlich die sekundäre Abscheidung so rasch hinter der primären ab, daß nur eine *einzige Kristallisationsfront* in Erscheinung tritt. Die Kopplung von primärer und sekundärer Kristallisation stellt sich zwangsweise deshalb ein, weil die sekundäre in diesem Intervall noch die größere K. G. besitzt, ihrer Zusammensetzung wegen aber die primäre nicht überholen kann. Im Mikroskop sieht man, je nach der Morphologie der Primärkristalle (Stengel oder Platten), daß entweder eine Komponente die Kristallisation stark führt, oder man erkennt eben noch einen Rand der primären Kristallisation, an den sich die sekundäre Kristallisation unmittelbar anschließt. Nicht selten ist ein kleiner Abstand zwischen primärer und sekundärer Kristallisation zu erkennen, der jedoch nicht größer wird.

Die gekoppelte Kristallisation ist die Ursache dafür, daß die Abgrenzung des S. B. insbesondere am konvexen Rand nicht scharf festzustellen ist. Die Grenze ist dann scharf, wenn der Schnittpunkt m oder n der beiden Isothermen möglichst tief liegt, so daß sich an diesen sofort der flach gekrümmte Kurventeil der quasi-eutektischen Kristallisation anschließt. Sie ist hingegen unscharf, wenn der gegen m oder n aufsteigende Kurvenast steil verläuft, das heißt also dann, wenn ein größerer Unterschied zwischen den K. G. der rechten und linken sekundären Kristallisation besteht. Das ist eben dann der Fall, wenn der entsprechende Außenrand des S. B. stark konvex ist wie in dem oben beschriebenen und insbesondere in dem weiter unten beschriebenen System Azobenzol : Benzil.

Der mittlere Teil der Kurve m—n ist leicht nach unten gekrümmt. Dies besagt, daß die K. G. nicht bei allen Konzentrationen gleich groß ist. Ein mehr oder weniger schmaler Konzentrationsbereich in der Mitte

besitzt das Minimum der K. G.[2]; es liegt im Diagramm über dem Schnittpunkt der Primärkristallisations-Isothermen. Das Minimum ist bei verschiedener Unterkühlung nicht an eine bestimmte Konzentration gebunden, sondern liegt an verschiedenen Stellen, die in ihrer Gesamtheit eine vom Eutektikum ausgehende Kurve bilden; in Abb. 1a ist die Kurve für die Minimumkonzentrationen strichpunktiert gezeichnet.

Im System *Azobenzol* : *Benzil* (Eut. 52°, 38% Benzil) liegen die Verhältnisse in bezug auf die Abweichung des S. B. von der eutektischen Konzentration noch extremer als in dem oben beschriebenen; der rechte Kurvenrand ist noch stärker konvex als im obigen System und daher noch schwieriger abzugrenzen (punktierter rechter Rand des S. B. der Abb. 2a). In Übereinstimmung damit steht die große Differenz der K. G. der Isothermen beider sekundärer Kristallisationen. Am linken Rand geht die Kurve der primären Kristallisation bei der Unterkühlung auf 40° (Abb. 2b) nach dem Schnittpunkt bei *m* rasch in den flachen Teil des S. B. über. Das bedeutet eine scharfe Grenze, während der rechte Rand durch einen steil aufsteigenden Teil von gekoppelter Kristallisation gekennzeichnet ist. Die Isothermen verhalten sich bei 40° und bei 30° analog, was durch die gleichartigen Bedingungen in bezug auf den S. B. zu erklären ist. Das Minimum der K. G. (strichpunktierte Linie der Abb. 2a) ist in diesem System noch weiter gegen rechts verschoben. Die Bestimmung der primären Isotherme des Benzils (Abb. 2c) im instabilen Gebiet unterhalb der Kurve *m*—*n* ist wegen der spontanen Keimbildung von Azobenzol nicht möglich.

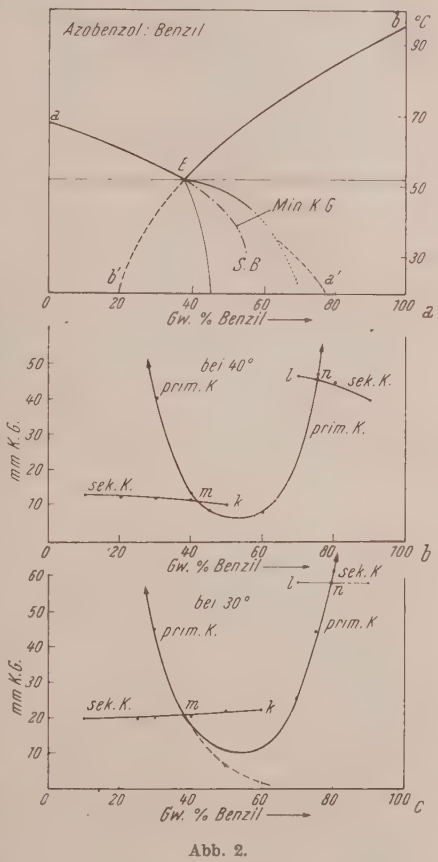


Abb. 2.

Die beiden beschriebenen Systeme wurden bereits von *Tammann* und *Botschwar*[9] untersucht und die K. G. der jeweiligen Komponenten bei ver-

schiedenen Konzentrationen gemessen. Ein Großteil der von den beiden Autoren angegebenen Meßwerte konnte durch die jetzigen Bestimmungen bestätigt werden, jedoch bestehen prinzipielle Unterschiede hinsichtlich der Zuordnung und Auffassung der gefundenen Verhältnisse, worauf zum Teil bereits in früheren Arbeiten[2, 3] hingewiesen wurde. Im System Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol hängen die von uns bestimmten Isothermen der primären Acetanilid-Abscheidung stärker nach unten durch, was darauf zurückzuführen ist, daß *Tammann* und *Botschwar* bei der Primärkristallisation die K. G. der rascheren *instabilen* Modifikation gemessen haben, die bei Kristallisation in unterkühlten, 20 und 30% Dinitrophenol enthaltenden Mischungen immer an den nach dem Impfen zunächst weiter wachsenden stabilen Kristallen induziert wird. Da die beiden Autoren ihre Messungen hauptsächlich im Kapillarröhrchen durchführten, ist dieses Verhalten der Beobachtung entgangen.

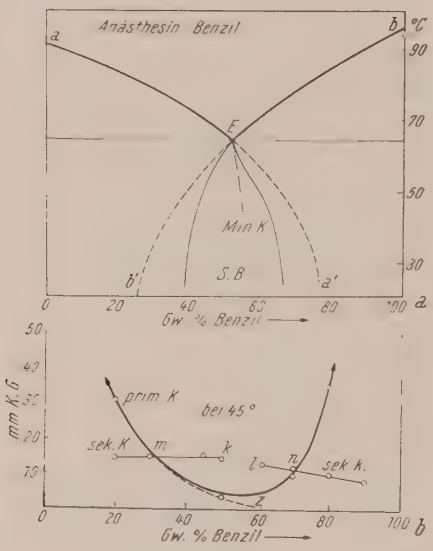


Abb. 3.

Im System Azobenzol : Benzil liegt der eutektische Punkt nicht bei 43%[9], sondern bei 38% Benzil[3]; der quasi-eutektische Bereich umgibt daher nicht den eutektischen Punkt, sondern liegt vollständig außerhalb (Typus A)[1]. Auch die Feststellung der früheren Autoren, daß „die K. G. der eutektischen Kristallisation nicht in allen Schmelzen dieselbe ist, sondern ein deutliches Minimum bei der eutektischen Konzentration aufweist". entspricht in bezug auf die Minimum-Konzentration nicht unseren Untersuchungsergebnissen.

In dem dritten, in bezug auf die Isothermen der K. G. untersuchten System *Anästhesin* : *Benzil* (Eut. 64°, 52% Benzil) liegt der quasi-eutektische Synkristallisationsbereich bei mittleren Konzentrationen; er umgibt annähernd gleichartig die eutektische Konzentration (Typus B)[2]. Die Bedingungen für die sekundäre Kristallisation sind daher ebenfalls als analog anzusehen. Dementsprechend zeigen die beiden Teilisothermen der sekundären Kristallisation ähnliches Verhalten. Das Minimum der K. G. innerhalb des S. B. zeigt auch hier eine wenn auch nur verhältnismäßig geringe Abweichung von der eutektischen Konzentration. Die Verlängerung der primären Benzil-Isotherme (Abb. 3b) in ihr instabiles Gebiet ist wegen der spontanen Keimbildung von Anästhesin nicht realisierbar.

Zusammenfassung.

Bei den Systemen Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol, Azobenzol : Benzil und Anästhesin : Benzil wurden die Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Unterkühlung bestimmt. Sowohl die Isotherme der Kristallisationsgeschwindigkeit der primären als auch die der sekundären Kristallisation besteht bei Unterkühlung aus zwei Teilkurven; während sich die ersteren schneiden, liegen die letzteren — mit mehr oder weniger großem Abstand — übereinander. Die Kurven für die primäre Kristallisation sinken in einem mittleren, vom Unterkühlungsgrad abhängigen Konzentrationsbereich unter die Kurven für die sekundäre Kristallisation, so daß sie zum Schnitt kommen. Der zwischen den Schnittpunkten liegende Kurvenast stellt die Isotherme für die Kristallisationsgeschwindigkeit der quasi-eutektischen Kristallisation dar. Das innerhalb dieses Kurvenastes liegende Minimum entspricht dem Schnittpunkt der beiden Primärkristallisations-Isothermen; es besitzt in der Regel eine von der eutektischen abweichende, vom Unterkühlungsgrad abhängige Konzentration. Das Verhalten der Isothermen steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen über die quasi-eutektische Synkristallisation. Die von *Tammann* und *Botschwar* an zwei der behandelten Systeme durchgeführten Untersuchungen werden diskutiert.

Summary.

In the systems acetanilid : 2,4-dinitrophenol; azobenzene:benzil; and anesthesin: benzil, the isotherms of the crystallization velocity with undercooling were determined. Both the isotherms of the crystallization velocity of the primary and the secondary crystallization with undercooling consists of two branch curves; whereas the former intersect, the latter lie above one another with more or less distance between. The curves for the primary crystallization, in an intermediate concentration range, which is dependent on the degree of undercooling, sink below the curves for the secondary crystallization, so that they intersect. The branch of the curve lying between the points of intersection represents the isotherm for the crystallization velocity of the quasi-eutectic crystallization. The minimum situated within this branch of the curve corresponds to the intersection point of the two primary crystallization isotherms; as a rule, its concentration differs from that of the eutectic and is dependent on the degree of undercooling. The behavior of the isotherms is in agreement with the findings of previous studies of the quasi-eutectic syncrystallization. The studies by *Tammann* and *Botschwar* of two of these same systems are discussed.

Résumé.

Les isothermes des vitesses de cristallisation sont déterminées par refroidissement pour les systèmes acétanilide: dinitro-2,4 phénol, azobenzène-benzile, et anesthésine: benzile. Les isothermes de vitesse de cristallisation tant primaire que secondaire, se composent de deux parties de courbes, mais, tandis que les premières se coupent, les secondes sont l'une au-dessous

de l'autre à intervalle plus ou moins grand. Les courbes de première cristallisation s'abaissent dans un domaine moyen de concentration dépendant du gradient de refroidissement au-dessous des courbes de seconde cristallisation et viennent, par conséquent, les couper. La branche de courbe située entre les points de contact représente l'isotherme pour la vitesse de cristallisation quasi-eutectique; le minimum de cette branche de courbe correspond au point de sécance des deux isothermes de cristallisation primaire; il possède, en général, une concentration anormale par rapport à l'eutectique et dépendant du taux de refroidissement. Le comportement des isothermes est en accord avec les résultats d'une recherche précédente sur la syncristallisation quasi-eutectique. On discute des recherches de *Tammann* et *Botschwar* sur deux des systèmes examinés.

Literatur.

[1] *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 391 (1943); **77**, 110 (1944); Mh. Chem. **78**, 58 (1948).

[2] *A. Kofler*, Mineral. petrogr. Mitt. **1**, 24 (1948).

[3] *L.* und *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

[4] *G. Tammann*, Z. physik. Chem. **26**, 307 (1898).

[5] *M. Volmer* und *E. Marder*, Z. physik. Chem. **154**, 97 (1931).

[6] *A. Bogojawlensky*, Z. physik. Chem. **27**, 585 (1899).

[7] *A. Kofler*, Mh. Chem. **80**, 441 (1949).

[8] *A. Kofler*, Z. Metallkunde **41**, 221 (1950).

[9] *G. Tammann* und *A. A. Botschwar*, Z. anorg. Chem. **157**, 27 (1926).

Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium, Instituto Superior Tecnico, Lissabon.

Ein Mikronachweis für Uran mittels Oxychinolin.

Von

Arthur de Sousa.

(Eingelangt am 28. November 1952.)

Bei einigen hundert Feldnachweisen von Uran in portugiesischen Erzminen mußten wir die Feststellung machen, daß bei Anwesenheit anderer radioaktiver Elemente, die sich in Uranerzen finden (Ra, Th?), das *Geiger-Müller*-Gerät nicht hinreichend zuverlässig arbeitet. Die der chemischen Analyse widersprechenden Ergebnisse bei Gebrauch dieses Gerätes ließen Zweifel an der Eignung der radiometrischen Methode für solche Fälle aufkommen. Wir führten daher Versuche zur Ausarbeitung einer praktischen und raschen, als Feldmethode geeigneten mikrochemischen Reaktion für Uran aus. Mit dieser Methode konnten wir die Angaben des *Geiger-Müller*-Zählers kontrollieren und oftmals als falsch nachweisen.

Als Grundlage dieser Mikroreaktion diente die Feststellung, daß Uranylionen mit Oxychinolin einen rotbraunen Niederschlag bilden[1]. Dieser Niederschlag entsteht in neutraler oder alkalischer Lösung und ist für Uran spezifisch. Er hat die Zusammensetzung: $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_6NOH$.

Die in Uranerzen vorkommenden seltenen Erden stören nicht. Mangan und Eisen beeinflussen die Färbung der Uranverbindung sehr stark und müssen daher entfernt werden. Ebenso stören auch große Mengen von Antimon und Cer, diese kommen aber in Uranerzen wenig vor. Die meisten Anionen stören nicht, nur das Phosphation muß entfernt werden; denn die Anwesenheit von Phosphat behindert die Bildung der Uran-Oxin-Verbindung. Die Empfindlichkeit der von uns verwendeten Reaktion beträgt etwa pD = 5 und ermöglicht daher den Nachweis von etwa 10 γ Uran in einem Tropfen Probelösung.

Arbeitsvorschrift.

Etwa 20 g Erz werden in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben. Ungefähr 1 g dieses Pulvers* bringt man in eine Porzellanschale und fügt 10 ml konzentrierte Salzsäure zu. Die Mischung wird erwärmt, bis ein dickflüssiger Rückstand verbleibt. Diesen läßt man abkühlen und fügt 20 ml einer Ammoniumkarbonatlösung** zu. Der ungelöste Anteil und der durch Ammoniumkarbonatzusatz gebildete Niederschlag werden abfiltriert, das klare Filtrat dient zum Nachweis des Urans. Zu dessen Durchführung bringt man einen Tropfen einer 5%igen alkoholischen Oxinlösung auf ein Filtrierpapier*** und fügt auf die noch feuchte Stelle einen Tropfen der alkalischen Probelösung zu. Die Bildung eines rotbraunen Fleckens kann als Nachweis für die Anwesenheit von Uran gelten.

Tabelle 1.

Probe Nr.	Urangehalt ermittelt mit dem *Geiger-Müller*-Gerät % U_3O_8	Urangehalt ermittelt durch chem. Analyse % U_3O_8	Tüpfelprobe*
1	3,3	0,00	—
2	4,7	4,37	++
3	2,3	3,10	++
4	2,5	0,00	—
5	4,2	0,09	+
6	4,3	3,18	++
7	3,4	0,39	++
8	0,8	0,00	—
9	2,6	2,27	++
10	3,7	4,03	++
11	2,4	0,19	+
12	1,1	0,00	—

* — kein Nachweis; + positiv; ++ deutlich positiv.

Diese einfach und rasch ausführbare Methode eignet sich zur Ausführung an Ort und Stelle. Wir haben sie oftmals in Gebirgsgegenden, weitab von unserem Laboratorium verwendet und stets zufriedenstellende Resultate erhalten. Mitunter zeigte das *Geiger-Müller*-Gerät Urangehalt an, auch wenn kein Uran chemisch nachweisbar war. Andere *Geiger-Müller*-Geräte zeigten verschiedene Resultate an. Erst die chemische Analyse im Laboratorium konnte dann die aufgetretene Unsicherheit beseitigen. Wir haben uns daher entschlossen, generell das beschriebene mikrochemische Verfahren anzuwenden und sehen seither keine falschen Untersuchungsergebnisse mehr. In der obenstehenden Tabelle 1 sind die Untersuchungsergebnisse bei 12 Erzproben gegenübergestellt, die mit dem *Geiger-Müller*-Zähler, durch die quantitative chemische Analyse und mit Hilfe der beschriebenen Tüpfelreaktion erhalten wurden.

* Bei sehr geringen Urangehalten verwendet man etwa 5 g.

** 20 g Ammoniumkarbonat werden in 100 ml konzentriertem Ammoniak gelöst. Dieser Lösung setzt man 100 ml dest. Wasser zu.

*** Schleicher und Schüll Nr. LS 13 oder Whatman Nr. 542.

Durch Zusatz der Ammoniumkarbonatlösung werden die störenden Ionen entfernt. Der Nachweis mit Hilfe der Tüpfelreaktion beansprucht etwa 20 bis 30 Minuten und kann auch von chemisch nicht geschultem Personal ausgeführt werden. Bei sehr geringem Urangehalt der Erzproben empfehlen wir die Verwendung frisch bereiteter Oxinlösungen.

Zusammenfassung.

Eine rasche und einfache Mikromethode zum Nachweis von Uran in Erzproben wird beschrieben. Als Reagens dient eine 5%ige alkoholische Lösung von 8-Oxychinolin, die mit Uranylionen eine rotbraune Verbindung bildet. Der Nachweis wird als Tüpfelreaktion ausgeführt und eignet sich als Feldmethode. Er ermöglicht die Feststellung von 10 γ Uran in einem Tropfen der Probelösung.

Summary.

A description is given of a rapid and simple micro method for the detection of uranium in samples of ores. The reagent is a 5% solution of 8-hydroxyquinoline, which forms a red-brown compound with uranyl ions. The test is conducted as a spot reaction and is suitable for field use. It permits the detection of 10 γ uranium in one drop of the sample solution.

Résumé.

On décrit une méthode micro rapide et simple pour la recherche de l'uranium dans les minerais. Comme réactif, on se sert d'une solution alcoolique d'oxine à 5% qui, avec l'ion uranyle, fournit un composé brun-rouge. La recherche est conduite comme réaction à la touche et s'applique sur le terrain. Elle permet d'assurer la présence de 10 γ d'uranium dans une goutte de solution d'échantillon.

Literatur.

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. **53/54**, 596 (1926). *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Z. analyt. Chem. **106**, 321 (1936). — *H. R. Fleck*, Analyst **62**, 378 (1937). — *R. Berg*, J. prakt. Chem. **115**, 178 (1927).

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Bonn/Rhein.

Eine einfache Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T.

Von

Wilhelm Dirscherl und **Heinz Breuer.**

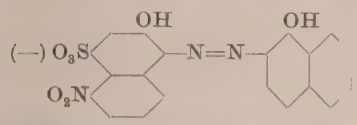
Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Dezember 1952.)

Die quantitative Bestimmung kleiner Magnesiummengen (1 bis 10 γ) ist besonders in neuerer Zeit wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. So haben z. B. *E. Havinga* und *A. F. K. B. Balliot*[1] die Bestimmung des Magnesiums mit Tropäolin 00 nach *K. Lang*[2] modifiziert und *H. W. Spier*[3] hat über die Oxydimetrie des Magnesiumoxinats berichtet, wobei Mengen ab etwa 5 γ Mg erfaßt werden können. Von den kolorimetrischen Verfahren hat sich die von *I. M. Kolthoff*[4] angegebene Farblackbildung mit Titangelb durchgesetzt, für die eine Reihe von Vorschriften ausgearbeitet worden ist (Lit. s. *Hinsberg-Lang*[5], ferner [6–10]). Die geringsten noch erfaßbaren Magnesiummengen betragen 1 bis 10 γ.

Bei unseren Arbeiten über den Gewebestoffwechsel ergab sich die Notwendigkeit der Bestimmung noch kleinerer Magnesiummengen. Hierfür erwies sich nach dem Rat von Herrn Prof. *Schwarzenbach* (Zürich) der farbige Komplex von Magnesium mit Eriochromschwarz T als geeignet. Diesen Farbstoff haben bekanntlich *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*[11] als Indikator bei der komplexometrischen Titration von Metallionen mit Äthylendiamintetraacetat (Komplexon III) angewandt. Während mit der Titrationsmethode der Magnesiumgehalt bis 10^{-4} Mol/Liter erfaßt wird, ist die im folgenden beschriebene Methode bis $5 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter anwendbar (Endkonzentration 0,012 γ Mg/ml; Mindestmenge pro Bestimmung 0,06 γ Mg).

I. Eigenschaften und Verhalten des Magnesium-Eriochromschwarz T-Komplexes.



Eriochromschwarz T (F 241 der Farbstofftabellen von *Schultz-Lehmann*), im folgenden als H_2F^- bezeichnet.

Bei Abwesenheit mehrwertiger Metallionen ergeben sich nach *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*[11] bei verschiedenem p_H für Eriochromschwarz T folgende Farbstufen:

$$\underset{\text{weinrot bei } p_H\,6{,}3}{H_2F^-} \rightleftharpoons \underset{\text{blau bei } p_H\,11{,}5}{HF^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{F^{---}} \qquad (1)$$

Im p_H-Gebiet von 8 bis 10 bildet das blaue Farbstoffion HF^{--} bei Zugabe von Magnesiumionen einen weinroten Komplex:

$$\underset{\text{blau}}{Mg^{++} + HF^{--}} \rightarrow \underset{\text{weinrot}}{MgF^- + H^+} \qquad (2)$$

Die Komplexbildungskonstante ist sehr groß;

$$K = \frac{[MF]}{[M] \cdot [F]} \sim 10^{+7}.$$

Nach *Biedermann* und *Schwarzenbach* (l. c.) arbeitet man am besten mit einem Ammoniak-Ammoniumsalz-Puffer vom p_H 10, da bei höheren p_H-Werten Magnesiumhydroxyd ausfallen und bei niedrigerem p_H das Metall vom Farbstoff weniger intensiv gebunden werden kann. Eine gut erkennbare weinrote Färbung des Magnesium-Farbstoffkomplexes tritt noch in 10^{-4}-m Magnesiumlösungen auf, bei kleineren Konzentrationen verschiebt sich die Farbe der Lösung nach Violett, bis sie sich schließlich bei $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter von der blauen Farbe des magnesiumfreien Farbstoffs nicht mehr unterscheiden läßt (s. Eichkurven).

Wir haben zunächst die Extinktionen von Eriochromschwarz T bei Zusatz von Magnesiumlösungen verschiedener Konzentration im sichtbaren Spektralbereich gemessen. In der Abb. 1 sind die mit dem Unicam-Spektrophotometer ermittelten Absorptionskurven wiedergegeben.

Die folgenden Untersuchungen sind mit dem Pulfrich-Photometer ausgeführt worden; es sei erwähnt, daß die hiermit aufgenommenen ungefähren Absorptionskurven mit den spektrophotometrisch gewonnenen übereinstimmen.

Während bis zu einem Magnesiumgehalt von zirka $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter das Absorptionsmaximum des Gemisches von freiem Farbstoff und Komplex

wie beim magnesiumfreien Farbstoff allein bei 610 mμ liegt, verschiebt es sich bei zunehmender Magnesiumkonzentration zum Kurzwelligen hin.

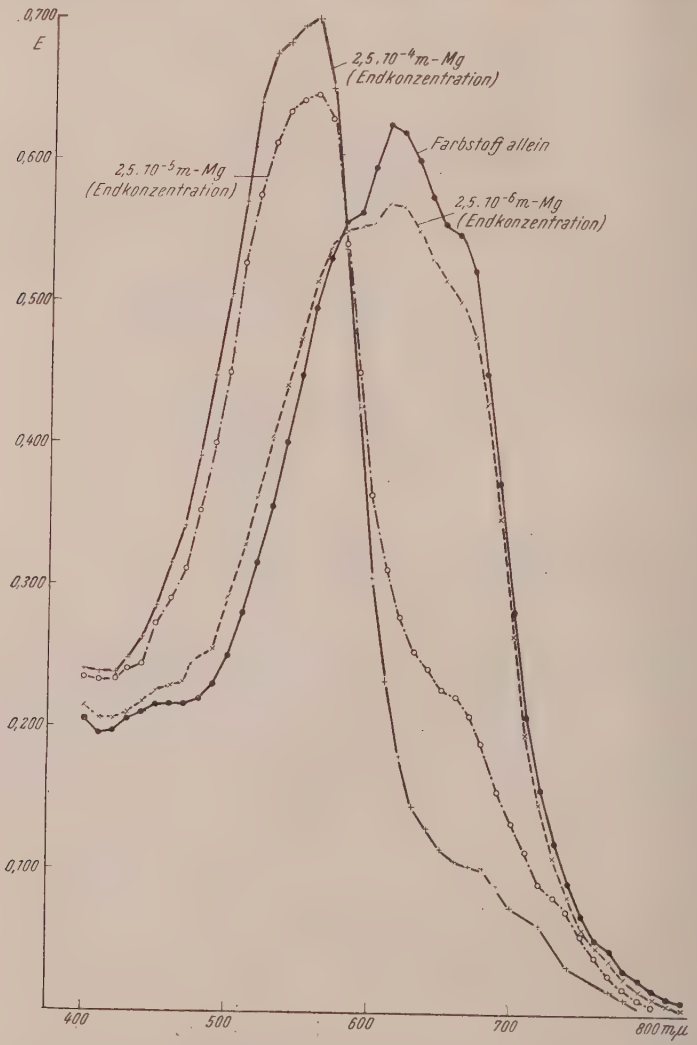


Abb. 1. Absorption von Eriochromschwarz T bei Zusatz von Mg^{++}-Lösungen verschiedener Konzentration. Unicam-Spektrophotometer, Schichtdicke 10 mm, pH = 10. Konzentration des Farbstoffs $5 \cdot 10^{-5}$-m.

Der reine weinrote Magnesium-Eriochromschwarz T-Komplex absorbiert maximal bei 560 mμ (Magnesiumgehalt rund $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter und größer

bei der verwendeten Farbstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter). Da der Farbstoff im Überschuß anzuwenden ist, muß dessen Extinktion berücksichtigt werden. Das geschieht am besten dadurch, daß man gegen die reine Farbstofflösung als Leerwert photometriert. Wir messen die Extinktionsdifferenzen bei den Wellenlängen 533 und 665 mμ (Filter S 53 und S 66 des Stufenphotometers); diese Differenzen sind bei der jeweiligen Magnesiumkonzentration etwa gleich groß (s. Abb. 3 und 4), aber von umgekehrtem Vorzeichen. Wir halten die Messung bei

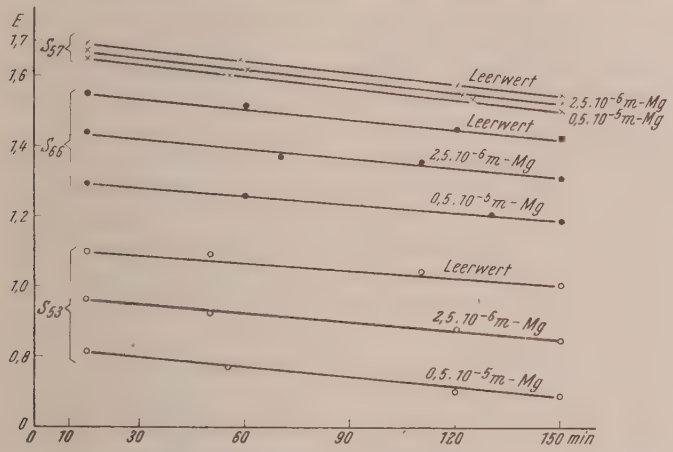


Abb. 2. Extinktionen der magnesiumfreien und magnesiumhaltigen Eriochromschwarz T-Lösungen bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Zeit. Schichtdicke 30 mm, Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$-m. Leerwert: Puffer-Wassergemisch wie bei den Farbstofflösungen.

verschiedenen Wellenlängen für zweckmäßig, weil sie in manchen Fällen die Aufdeckung von Störungen ermöglicht. So können z. B. die Extinktionsdifferenzen bei dem weiter unten zu besprechenden Salzeffekt zwar auch verschiedenes Vorzeichen aufweisen, sind aber verschieden groß. Anderseits bedingt z. B. ein Kupfergehalt von 10^{-4} Mol/Liter Extinktionsdifferenzen von verschiedener Größe *und gleichen* Vorzeichen.

Nach Angabe von *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*[11] ist die Lösung von Eriochromschwarz T bei $p_H = 10$ nicht längere Zeit haltbar. Wir können dies bestätigen. Da die Abnahme der Extinktion aber, wie Abb. 2 zeigt, unabhängig vom Magnesiumgehalt der Farblösung, somit für den Farbstoff selbst wie für seinen Magnesiumkomplex die gleiche ist, läßt sich dieser Effekt ausschalten, indem man die magnesiumhaltigen Farblösungen gegen den magnesiumfreien Farbstoff als Leerwert photometriert, wie wir das zu tun pflegen.

Die günstigste Farbstoffkonzentration lag im Bereich von 3,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (Endkonzentration); wir arbeiten im allgemeinen bei $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

In den Abb. 3 und 4 sind mit den Filtern S 53 und S 66 aufgenommene Eichkurven für den Molaritätsbereich von $5 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ an Magnesium wiedergegeben.

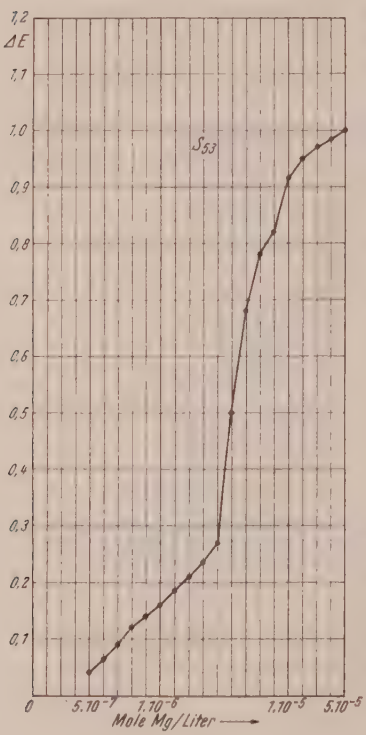


Abb. 3.

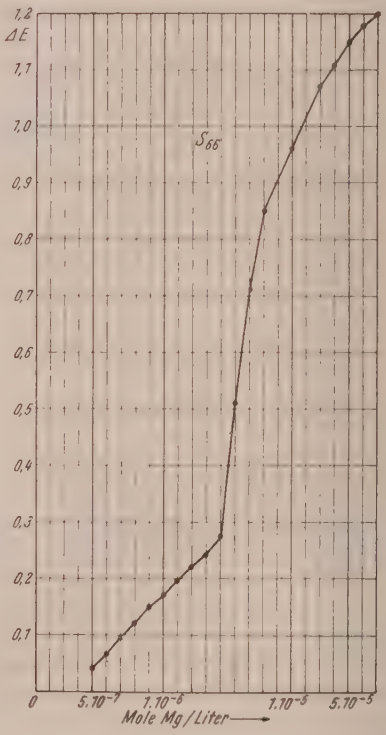


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Eichkurven zur Bestimmung des Magnesiums mit Eriochromschwarz T bei den Filtern S 53 und S 66. Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$-m; Schichtdicke 30 mm, $p_H = 10$.

Die Form der Eichkurven erinnert an die Vergleichbarkeit der Reaktion zwischen Magnesium und Eriochromschwarz T mit dem Farbumschlag eines p_H-Indikators. Diese Analogie hat *G. Schwarzenbach*[12] dazu veranlaßt, das Eriochromschwarz T als Metallindikator zu bezeichnen, mit dessen Hilfe man den Wert $-\log [M] = p_M$ messen kann. Der p_M-Bereich des Eriochromschwarz T erstreckt sich, wie die Abb. 3 und 4 zeigen, von 6,3 bis 4,3.

II. Einfluß störender Ionen und dessen Ausschaltung.

Außer Magnesium reagieren eine Reihe weiterer Ionen mit Eriochromschwarz T unter Bildung roter Farbstoffe (*Biedermann* und *Schwarzenbach*, l. c.). Wir haben uns infolgedessen mit der Frage beschäftigt, inwieweit die Magnesiumbestimmung durch die uns aus biologischen Gründen besonders interessierenden Metallionen Calcium, Zink, Kupfer sowie zwei- und dreiwertiges Eisen gestört wird und welche Möglichkeiten zu ihrer Beseitigung bestehen.

Calcium bildet mit Eriochromschwarz T einen Farbkomplex, dessen Absorptionskurve, wie aus Abb. 5 hervorgeht, hinsichtlich ihres Verlaufes und der Lage des Maximums mit der des Magnesiumkomplexes weitgehend übereinstimmt. Entsprechend der kleineren Bildungskonstanten des Calciumkomplexes ($K = 2 \cdot 10^5$) zeigen Calciumlösungen mit Eriochromschwarz T aber wesentlich kleinere Extinktionsdifferenzen als Magnesiumlösungen gleicher Konzentration, wie das in der Abb. 5 sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Mißt man die Extinktionsdifferenzen von Farbstofflösungen, die Calcium und Magnesium in äquimolarer Menge enthalten, so erhält man die gleichen Werte wie bei Fehlen von Calcium, da das Magnesium infolge seiner größeren Bildungskonstante mit dem Eriochromschwarz T bevorzugt reagiert.

Liegt das Calcium in der auf Magnesium zu untersuchenden Lösung in doppeltem bis hundertfachem Überschuß vor, so muß es durch Ammoniumoxalat beseitigt werden. Dabei ist ein zu großer Überschuß zu vermeiden, da sonst Magnesiumverluste auftreten können. (Mit dem Farbstoff allein reagiert Ammoniumoxalat nicht.) Es ist zweckmäßig, sich vor Durchführung der Magnesiumbestimmung über den Calciumgehalt der Probe zu orientieren.

Zink und *Kupfer* stören die Magnesiumbestimmung bereits in äquimolarer Menge erheblich; im ersten Fall werden beide durch das Magnesium bedingten Extinktionsdifferenzen vergrößert, im zweiten Fall nur die bei S 66 gemessene (bei zehnfachem Überschuß an Kupfer wird die Differenz bei S 53 in umgekehrter Richtung verändert). Beide Ionen lassen sich durch Cyanid ausschalten.

Eisen(III)-Ionen sind nach unseren Versuchen bei äquimolarem Verhältnis zu Magnesium ohne nennenswerten Einfluß auf seine Bestimmung. Bei 10- bis 100fachem Überschuß werden sie durch Cyanidzusatz beseitigt. Dagegen wirken Eisen(II)-Ionen schon in kleinen Mengen störend, indem sie das Eriochromschwarz T reduzieren; sie müssen zu Ferriionen oxydiert und gegebenenfalls wie diese entfernt werden.

Auch *Aluminium* bildet mit Eriochromschwarz T einen roten Komplex. In äquimolaren und größeren Konzentrationen stört es erheblich. Unsere

Versuche, eine einfache Möglichkeit* zur Ausschaltung dieses Einflusses zu finden, sind ohne Erfolg geblieben. Tartrat z. B., das zur Komplex-

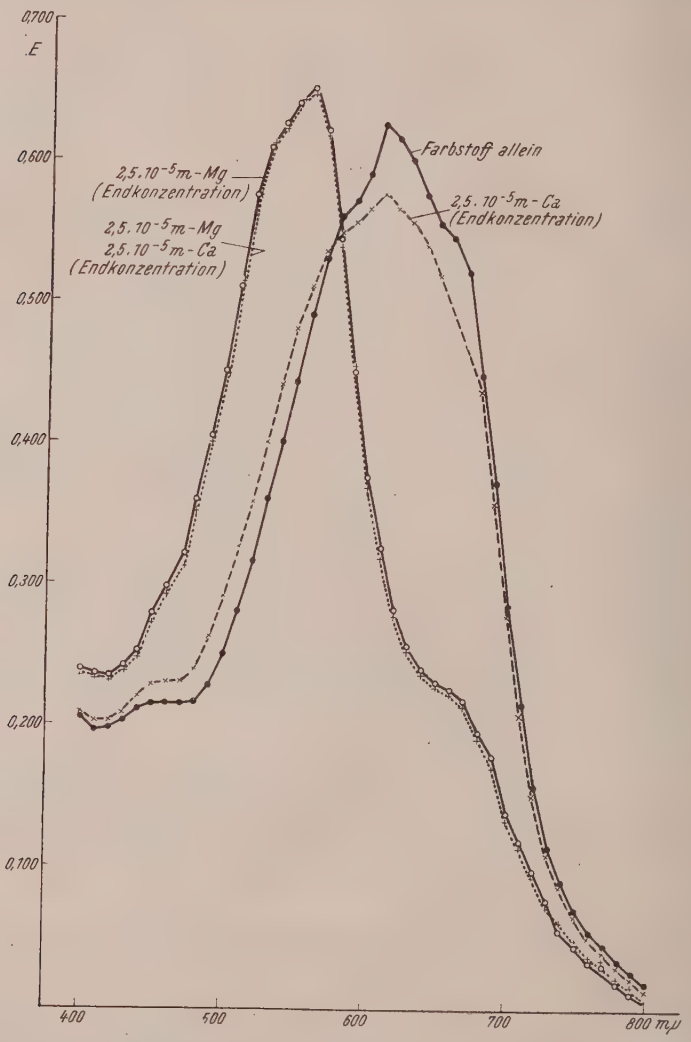


Abb. 5. Absorption von Eriochromschwarz T bei Zusatz von Mg^{++}- und Ca^{++}-Lösungen gleicher Konzentration sowie ihrem äquimolaren Gemisch. Unicam-Spektrophotometer, Schichtdicke 10 mm, $p_H = 10$. Konzentration des Farbstoffs $5 \cdot 10^{-5}$-m.

* Nach *E. Abrahamczik*[9] lassen sich Aluminium und andere Elemente durch Ausschüttelung mit Acetylaceton entfernen.

bildung mit Aluminium neigt, reagiert nicht mit dem Farbstoff allein, verstärkt aber die durch Aluminium hervorgerufene Rotfärbung beträchtlich.

Während die biologisch interessierenden *Natrium-* und *Kalium*-ionen in Konzentrationen bis 10^{-2} Mol/Liter keinen Einfluß auf die Magnesiumbestimmung ausüben, treten bei höheren Konzentrationen infolge des sog. Salzfehlers (vgl. *G. Kortüm*[13]) Störungen auf, die durch Verdünnung zu beseitigen sind.

Tabelle. Magnesiumbestimmungen bei Anwesenheit von Fremdionen.

Nr.	Endkonzentration der Lösung Mol/Liter	Extinktion bei Filter S 66	Extinktion bei Filter S 53
1	$1 \cdot 10^{-4}$ Mg	1,25	1,12
2	$1 \cdot 10^{-4}$ Mg $1 \cdot 10^{-4}$ Ca $1 \cdot 10^{-4}$ Fe(III) $1 \cdot 10^{-5}$ Zn $1 \cdot 10^{-5}$ Cu $1 \cdot 10^{-5}$ Al $1 \cdot 10^{-2}$ K $1 \cdot 10^{-2}$ CN	1,23	1,14
3	$1 \cdot 10^{-5}$ Mg	0,28	0,25
4	$1 \cdot 10^{-5}$ Mg $1 \cdot 10^{-5}$ Ca $1 \cdot 10^{-5}$ Fe(III) $1 \cdot 10^{-6}$ Zn $1 \cdot 10^{-6}$ Cu $1 \cdot 10^{-6}$ Al $1 \cdot 10^{-2}$ K $1 \cdot 10^{-2}$ CN	0,29	0,26

Schließlich führen wir in der Tabelle als Beispiel zwei Beleganalysen von Magnesiumlösungen an, die die erwähnten Fremdionen in einem biologisch möglichen Mischungsverhältnis enthalten. Die mit Cyanid versetzten magnesiumhaltigen Mischlösungen ergaben die gleichen Extinktionen wie die entsprechenden reinen Magnesiumlösungen.

III. Ausführung der Magnesiumbestimmung.

Lösungen. Zur Herstellung der Lösungen sind p. a.-Reagenzien und bidestilliertes Wasser (Quarzapparatur) zu verwenden. Wenn auch bei der kleinen Zahl der notwendigen Reagenzien die Gefahr einer Einschleppung von Magnesium nur gering ist, so empfiehlt es sich doch, vor dem Gebrauch neuer Substanzen diese auf Anwesenheit von Magnesium zu prüfen.

*0,05%ige alkoholische Stammlösung von Eriochromschwarz T**. Die Lösung ist gut verschlossen monatelang haltbar. Bei ihrer Herstellung ist darauf zu achten, daß der Farbstoff vollständig in Lösung geht; am besten trägt man ihn portionsweise in den 96%igen Alkohol ein.

Ammoniak-Ammoniumsalzpuffer, $p_H = 10$. Wir verwendeten den von *Biedermann* und *Schwarzenbach*[11] angegebenen Puffer aus n Ammoniumchlorid und n Ammoniak im Verhältnis 1:5.

* Hersteller: Aktiengesellschaft vorm. B. Siegfried, Zofingen (Schweiz).

0,1-n Kaliumcyanid-Lösung.

Ammoniumoxalatlösung. Die Konzentration (10^{-3}- bis 10^{-5}-m) richtet sich nach der Menge des auszuschaltenden Calciums.

Ausführung. Einige ml der auf Magnesium zu prüfenden neutralen und klaren Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 5 ml Pufferlösung und gegebenenfalls mit Ammoniumoxalatlösung versetzt.

Die zuzusetzende Menge Ammoniumoxalatlösung ergibt sich aus dem Gehalt der Lösung an Calcium, der in einem Vorversuch zu ermitteln ist. Dann wird an einer Calciumlösung der gefundenen Konzentration in Parallelversuchen die zur quantitativen Ausfällung notwendige Ammoniumoxalatmenge bestimmt. Bei Magnesiumgehalten von $5 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter und einem Verhältnis von Ca:Mg = 2:1 bis 100:1 beträgt die erforderliche Ammoniumoxalatmenge das Ein- bis Vierfache der berechneten.

Dann werden die Zentrifugengläser 30 Minuten in ein Wasserbad von 60°, anschließend 10 Minuten in Wasser von zirka 10° gestellt und hierauf 10 Minuten abgeschleudert. Die überstehende Lösung wird in ein 25-ml-Meßkölbchen übergeführt, 2,5 ml einer 0,1-n Kaliumcyanidlösung sowie 1,0 ml der Eriochromschwarz T-Stammlösung zugegeben und unter Vorschaltung der Filter S 53 und S 66 gegen die Blindprobe photometriert. Diese enthält mit Ausnahme der zu untersuchenden Lösung die gleichen Zusätze.

Der Flüssigkeitsbedarf beträgt bei 30-mm-Küvetten 15 ml, bei 10-mm-Küvetten 5 ml, so daß das oben mit 25 ml angegebene Endvolumen entsprechend reduziert werden kann. Da das Magnesium noch in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter nachgewiesen werden kann, genügen bei einem Endvolumen von 5 ml 0,06 γ Mg für eine Bestimmung.

Die Fehlerbreite ergibt sich bei der beschriebenen Ausführung zu $\pm$ 5%.

Die beschriebene Bestimmungsmethode ist in unserem Institut von Frl. *Trudel Müller* nachgearbeitet worden; die Anwendung auf biologische Probleme, die von uns schon vor einiger Zeit begonnen worden ist, wird fortgesetzt. Darüber wird später an anderer Stelle zu berichten sein.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Methode zur photometrischen Bestimmung von 0,05 bis 5 γ Magnesium mit Eriochromschwarz T angegeben, die auf der Bildung des von *Biedermann* und *Schwarzenbach* beschriebenen Farbkomplexes beruht. Auf Grund spektrophotometrisch ermittelter Absorptionskurven hat es sich als zweckmäßig erwiesen, für die Bestimmung des Magnesiums die Extinktionsdifferenzen zwischen der reinen und der magnesiumhaltigen Farbstofflösung bei 533 und 665 mμ heranzuziehen. Es werden Angaben über den Einfluß und die Ausschaltung störender Ionen gemacht: Calcium wird gegebenenfalls durch Ammoniumoxalat

ausgefällt, Zink, Kupfer und Eisen(III) werden mit Cyanid unschädlich gemacht, Eisen(II) wird zu Eisen(III) oxydiert. Schließlich wird eine Vorschrift zur Ausführung der Magnesiumbestimmung mitgeteilt.

Summary.

A simple method is given for the photometric determination of 0.05 to 5 γ magnesium with Eriochrome black T. It is based on the formation of the color complex described by *Biedermann* and *Schwarzenbach*. On the basis of the absorption curves obtained spectrophotometrically, it has been found expedient to draw on the extinction differences between the pure and the magnesium-bearing dyestuff solution at 533 and 665 mμ when determining magnesium. Statements are given regarding the influence and the elimination of interfering ions: if necessary, calcium is precipitated by ammonium oxalate; zinc, copper, and iron (III) are rendered harmless by means of cyanide; iron (II) is oxidized to iron (III). Finally, a procedure is given for the magnesium determination.

Résumé.

On donne une méthode simple pour le dosage photométrique de 0,05 à 5 γ de magnésium avec le noir Eriochrome T qui repose sur la formation d'un complexe coloré décrit par *Biedermann* et *Schwarzenbach*. Sur la base des courbes d'absorption obtenues spectrographiquement, il est apparu convenable pour le dosage du magnésium d'utiliser à 533 et à 665 mμ les différences d'extinction entre les solutions pures de la matière colorante d'une part et contenants du magnésium d'autre part. On donne des indications sur l'influence des ions gênants et sur la manière de les éliminer. Le calcium est précipité par l'oxalate d'ammonium; le zinc, le cuivre et le fer-III masqués par un cyanure, le fer-II oxydé en fer-III. Enfin, on fournit des instructions pour effectuer le dosage du magnésium.

Literatur.

[1] *E. Havinga* und *A. F. K. B. Ballot*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **61**, 849 (1942).
[2] *K. Lang*, Biochem. Z. **253**, 215 (1932).
[3] *H. W. Spier*, Klin. Wschr. **29**, 85 (1951).
[4] *I. M. Kolthoff*, Biochem. Z. **185**, 344 (1927).
[5] *K. Hinsberg* und *K. Lang*, Medizinische Chemie, München und Berlin: Urban und Schwarzenberg. 1951.
[6] *A. D. Hirschfelder* und *E. R. Serles*, J. Biol. Chem. **104**, 635 (1935).
[7] *R. J. Garner*, Biochemic. J. **40**, 828 (1946).
[8] *E. Kreibisch* und *H. Bäumler*, Aluminium **20**, 528 (1938).
[9] *E. Abrahamczik*, Mikrochem. **33**, 209 (1948).
[10] *M. Orange* und *H. C. Rhein*, J. Biol. Chem. **189**, 379 (1951).
[11] *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*, Chimia **2**, 56 (1948).
[12] *G. Schwarzenbach*, Chimia **3**, 1 (1948).
[13] *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin: Springer-Verlag. 1948.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Volumetrische Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen.

Von

Gerald Kainz und **Albert Resch.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 20. Dezember 1952.)

Die zunehmende Bedeutung organischer Selenverbindungen ließ es wünschenswert erscheinen, organisch gebundenes Selen einfach und schnell bestimmen zu können. Ein Überblick über die bestehenden Verfahren zeigte, daß es mitunter schwierig ist, selenhaltige organische Substanzen quantitativ und ohne Verluste aufzuschließen. Deshalb sind auch bei der *Kjeldahl-* und *Carius*methode immer wieder verschiedene Zusätze vorgeschlagen worden, um den Aufschluß sicherer zu gestalten. Aus dem gleichen Grunde werden bei der Verbrennung von Selensubstanzen im Sauerstoffstrom möglichst hohe Temperaturen angewendet. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über bisher veröffentlichte Verfahren.

	Zusätze	Autoren
Aufschluß mit Salpetersäure	—	*Michaelis* und *Röhmer*[1], *Bauer*[2], *Lyons* und *Shinn*[3], *Frerichs*[4]
	$KMnO_4$	*Clark*[5]
	$KClO_3$	*Davis*[6], *Taboury*[7]
	$HClO_4$	*Mackay* und *Avons*[8], *Kahane* und *Korach*[9]
	$HClO_4 + H_2SO_4 +$ + Vanadat	*McNulty*[10]
	$H_2O_2 + Mg(NO_3)_2$	*Poluektow*[11]
Aufschluß mit Schwefelsäure	HNO_3	*Fredga*[12], *Gould*[13]
	Hg	*Williams* und *Lakin*[14], *Wernimont* und *Hopkinson*[15]
	$HNO_3 + HgO$	*Curl* und *Osborn*[16]
	$HNO_3 + Br_2$	*Dolique*, *Giraux* und *Perahia*[17]

(Fortsetzung der Tabelle.)

	Zusätze	Autoren
Verbrennung im Sauerstoffstrom		*Wrede*[18], *Alber* und *Harand*[19], *Wurzschmitt* u. *Zimmermann*[20], *Umezawa*[21], *Tettamanzi*[22]
Verbrennung in der Knallgasflamme		*McCullough*, *Campbell* und *Krilanovich*[23]

In letzter Zeit wurde nun zum Aufschluß organischer Substanzen verschiedentlich Natriumperoxyd herangezogen. In der Ausführungsform nach *Wurzschmitt*[24] ist dieser Aufschluß schnell durchführbar und verläuft vor allem quantitativ. Auch Selenverbindungen wurden bereits mit Peroxyd aufgeschlossen (Makro- und Halbmikroeinwaagen[25, 26, 27]). Das erhaltene Selenat wurde zu Selen reduziert und dieses gewogen. Vor Fällung des Selens mußten (beim Aufschluß gebildete) Kohleteilchen entfernt werden. Um Fehler durch Kieselsäure auszuschalten, wurde in Platin- statt in Glasgefäßen gearbeitet. Wegen der ungünstigen Wägeform (Auswaage als elementares Selen) ist das gravimetrische Verfahren nur im *Halbmikro*maßstab anwendbar, im *Mikromaßstab* dagegen zu *ungenau* und nicht empfehlenswert (vgl. *Wurzschmitt*[25]).

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, ein *Mikro*verfahren zur Bestimmung von Selen nach Peroxydaufschluß auszuarbeiten. Wegen der angeführten Nachteile des gravimetrischen Verfahrens schien eine *titrimetrische* Methode zweckmäßig. Hierzu mußte zunächst festgestellt werden, ob Selen nach Peroxydaufschluß in einheitlicher Oxydationsstufe vorliegt.

Oxydationsstufe des Selens nach Peroxydaufschluß.

Es war wohl anzunehmen, daß unter den energischen Oxydationsbedingungen des Aufschlusses hauptsächlich Selenat[28] gebildet wird; doch war denkbar, daß daneben auch Selenit und Selen (durch unvollständige Oxydation) entstehen konnte. Zur Klärung dieser Frage haben wir die Aufschlußlösungen von organischen und auch anorganischen Selensubstanzen qualitativ auf Selen[29], Selenit[30, 31] und Selenat[32] untersucht. In allen Fällen war lediglich *Selenat* nachweisbar, während die Reaktionen auf Selenit und Selen negativ verliefen. Diese Versuche zeigen also, daß Selen, gleichgültig, ob in organischen oder anorganischen Verbindungen, durch Peroxydaufschluß ausschließlich zu Selenat oxydiert wird. Im Hinblick auf unsere Zielsetzung suchten wir daher nach einer geeigneten Selenatbestimmung.

Volumetrische Mikrobestimmung von Selenat.

Zur Titration schien uns eine jodometrische Methode am geeignetsten. Für eine solche bestanden zwei Möglichkeiten:

a) Reduktion des Selenats zu Selenit mit *Chlor-* bzw. *Bromwasserstoffsäure* unter Bildung von zwei Äquivalenten Chlor bzw. Brom, die jodometrisch bestimmbar sind[33, 34, 35, 36] (s. Gleichung 1).

b) Reduktion des Selenats zu elementarem Selen mit *Jodid* in salzsaurer Lösung, wobei sechs Äquivalente Jod frei werden. Verschiedene Gründe, vor allem der günstigere Äquivalenzfaktor, ließen uns diese Reaktion vorteilhafter erscheinen. Sie verläuft nach folgenden Gleichungen (1, 2, 3):

$$SeO_4'' + 2\,Cl' + 2\,H^+ \rightleftarrows SeO_3'' + Cl_2 + H_2O \quad (1)$$

$$Cl_2 + 2\,J' \rightarrow 2\,Cl' + J_2 \quad (2)$$

$$SeO_3'' + 4\,J' + 6\,H^+ \rightarrow Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O \quad (3)$$

$$SeO_4'' + 6\,J' + 8\,H^+ \rightarrow Se + 3\,J_2 + 4\,H_2O$$

Bisher ist diese Reaktionsfolge nur für ein Makroverfahren verwendet worden (*Gooch*[37], *Moser*[38]). Wir haben nun auf dieser Grundlage ein Mikroverfahren zur volumetrischen Selenatbestimmung ausgearbeitet: Das zu bestimmende Selenat wird mit Jodid in etwa 1,5-n salzsaurer Lösung in der Siedehitze reduziert und das freiwerdende Jod bestimmt. Es ist notwendig, die Reduktion in Kohlendioxyd-Atmosphäre durchzuführen, um eine Störung durch Luftsauerstoff auszuschalten. Zur exakten Bestimmung des gebildeten Jods schien es zweckmäßig, dieses nicht in der Reaktionslösung zu titrieren, sondern in eine Vorlage mit überschüssiger, gestellter Thiosulfatlösung überzutreiben. Die direkte Titration des Jods in der Reaktionslösung ist nicht empfehlenswert, da der Indikatorumschlag durch das feinverteilte rote Selen nur schlecht erkennbar wäre. Außerdem würde das Selen unter diesen Bedingungen etwas Jod adsorbieren.

Dieses Verfahren zur Mikro-Selenatbestimmung nimmt, zum Unterschied von der gravimetrischen Methode (Reduktion mit Hydrazin oder Schwefeldioxyd), nur wenig Zeit in Anspruch, doch war es zunächst nur für reine Selenatlösungen anwendbar.

Selenattitration nach Peroxydaufschluß.

Nach Peroxydaufschluß sind neben Selenat noch andere oxydierende Stoffe vorhanden, die die Bestimmung stören würden, so vor allem Wasserstoffperoxyd und Jodat (vom Aufschluß jodhaltiger Substanzen). Bei Anwesenheit von anorganischem Material war noch z. B. mit Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{4+} zu rechnen. Diese oxydierenden Substanzen müssen daher, wie bei jeder anderen jodometrischen Bestimmung, vorher entfernt werden.

Dies gelang uns zunächst durch Reduktion mit Jodid in *kalter, schwach saurer* Lösung. Selenat wird hierbei nicht angegriffen*. Das von den Oxydationsmitteln freigesetzte Jod, das bei der nachfolgenden Selenattitration einen zusätzlichen Thiosulfatverbrauch verursachen würde, trennten wir durch Ätherextraktion (Mikroextraktor nach *Kutscher* und *Steudel*) von der Lösung ab. In der wässerigen Phase erfolgte dann die eigentliche Bestimmung des Selenats in der oben angegebenen Weise.

Da die Extraktion für Serienbestimmungen sehr zeitraubend ist, suchten wir nach einer einfacheren Methode zur Entfernung des von den oxydierenden Stoffen ausgeschiedenen Jods. Dabei kam uns die Beobachtung zustatten, daß sich Selenat und die störenden Stoffe nicht nur in der Kälte, sondern auch in der *Siedehitze* gegenüber Jodid verschieden verhalten, sofern man in schwefelsaurer Lösung (bis zu 0,25-n) arbeitet**: Selenat wird hierbei nicht angegriffen, die oxydierenden Stoffe hingegen werden reduziert. Das von den letzteren ausgeschiedene Jod wird durch Wegkochen aus der Lösung entfernt, wodurch sich die Extraktion erübrigt. Damit ist die Störung der Selenattitration beseitigt. Zur Selenatbestimmung wird sodann stark mit *Salzsäure* angesäuert. Nun erst wird Selenat unter Ausscheidung einer äquivalenten Menge Jod reduziert. Dieses wird in der angegebenen Apparatur abdestilliert und titriert.

Mit diesem Verfahren war es nun möglich, Selenat nicht nur in reinen Lösungen, sondern auch in Gegenwart oxydierender Substanzen, wie z. B. nach Peroxydaufschluß, zu bestimmen.

Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

Für das eigentliche Ziel dieser Arbeit, die Bestimmung des Selens in organischen Substanzen, waren nun die notwendigen Grundlagen gegeben. Die Testanalysen zeigten, daß *organisch gebundenes Selen* beim Peroxydaufschluß quantitativ in *Selenat* übergeführt wird. Die Aufschlüsse wurden ausschließlich nach dem Verfahren von *Wurzschmitt*[24] durchgeführt, bei dem bekanntlich schon kurzes Anwärmen (max. 10 Sekunden) genügt, um die Aufschlußmasse zu zünden. Auch leichtflüchtige Selensubstanzen lieferten hierbei gute Werte. Hingegen besteht beim älteren Verfahren (*Pringsheim*[41], *Parr*[42]) mit einer Zündzeit von 120 bis 300 Sekunden (vgl. [24]) die Gefahr, daß sich die Substanz noch vor Eintritt der Zündung teilweise verflüchtigt.

---

* Diese Feststellung gilt für Selenatkonzentrationen, wie sie bei dieser Bestimmung vorliegen (etwa 0,005- bis 0,01-n). Nach *Dennis* und *Koller*[39] findet selbst in Lösungen, die 0,07-n an Selenat sind, noch keine Reduktion statt.

** Wird an Stelle von Schwefelsäure 0,25-n Salzsäure verwendet, findet bereits eine langsame Reduktion statt (vgl. *Klason* und *Mellquist*[40]). Bezüglich der Selenatkonzentration vgl. vorhergehende Fußnote.

Die Analyse organischer Selensubstanzen wird somit nach folgendem Arbeitsgang vorgenommen: Aufschluß mit Natriumperoxyd, Zerstörung der Hauptmenge Wasserstoffperoxyd durch Kochen in alkalischer Lösung. Entfernung der oxydierenden Substanzen (restliches Peroxyd und gegebenenfalls Jodat) durch Reduktion und schließlich jodometrische Bestimmung des Selenats. Andere Elemente, die in organischen Verbindungen vielfach vorkommen, wie Stickstoff, Schwefel, Halogene, ferner Phosphor, stören nicht.

Mit diesem Verfahren läßt sich nunmehr Selen in organischen Substanzen im *Mikromaßstab* nach Peroxydaufschluß bestimmen. Die ausgearbeitete volumetrische Methode erlaubt, mit Einwaagen von 1 bis 4 mg zu arbeiten.

Nach dem gleichen Verfahren konnten auch *anorganische* Selenverbindungen analysiert werden, da auch diese durch Peroxydaufschluß quantitativ zu Selenat oxydiert werden. So wurde der Selengehalt von Reinselen und von Natriumselenit bestimmt.

Damit eröffnet sich die Möglichkeit, Selen auch in *technischen anorganischen Proben*, wie beispielsweise Rohselen, Schwefel, Pyriten, Kiesen, Elektrolytschlämmen, mikrovolumetrisch in einfacher Weise zu bestimmen. Der Peroxydaufschluß wurde für solche Analysen bereits empfohlen[43], doch ließ sich die eigentliche Selenbestimmung bisher nur gravimetrisch (Halbmikro) ausführen.

Experimenteller Teil.

Reagenzien:

Natriumperoxyd, möglichst feinkörnig.
Äthylenglykol, rein; Pipettenflasche.
Pyridin, rein; Tropfpipette.
Phenolphthalein, 0,1%ige Lösung in Äthylalkohol; Pipettenflasche.
Schwefelsäure, 1:1; Meßpipette.
Schwefelsäure, 2-n; Meßpipette.
Kaliumjodid, 10%ige Lösung, in dunkler Flasche; 2-ml-Pipette.
Absorptionslösung, in dunkler Flasche; hergestellt aus 4 g Kaliumjodid, 8 g Natriumacetat, 40 ml Äthylalkohol, verdünnt auf 200 ml; 25-ml-Pipette.
Salzsäure, 1:1.
Äthylalkohol, 96%ig; Tropfpipette.
Natriumthiosulfat, 0,02-n Lösung.
Kaliumjodat, 0,02-n Lösung.

Apparatives.

Nickelbombe, zweckmäßig in der Ausführungsform als Universalbombe nach *Wurzschmitt*[24].

Kohlendioxydquelle: Trockeneis in einem Dewar-Gefäß (etwa 500 ml Inhalt) mit Überdruckventil. Die Füllung mit Trockeneis erfolgt etwa 2 Stunden vor einer Tagesserie und reicht für 3 bis 4 Tage. In die Zuleitung zur Destillationsapparatur ist ein Blasenzähler (Durchmesser des inneren Rohres: 4 mm) eingeschaltet. Als Verbindung dient ein Gummischlauch.

Destillationsapparatur (vgl. Abb. 1):

Nach verschiedenen Versuchen haben wir folgende Apparatur konstruiert*:

Destillationskolben (*1*) nach *Claisen* mit 60 ml Inhalt.

Einleitungsrohr (*2*): Dieses reicht bis etwa 5 mm über den Kolbenboden und ist mit Normalschliff NS 0 in den Kolbenhals eingesetzt. Der Innendurchmesser des Rohres darf nicht kleiner als 4 mm sein.

Tropftrichter (*3*), mit Marke bei 10 ml, mit Normalschliff NS 0 in den zweiten Hals des Claisenkolbens eingesetzt.

Ansatzrohr (*4*): aufsteigender Teil 12 cm lang, abfallender Teil 2 cm lang (bezügl. Neigung des Rohres vgl. Zeichnung).

Absteigender Kühler (*5*): 9 cm lang, Durchmesser des inneren Rohres 6 mm. Trägt am oberen Ende einen Normalschliff NS 000 mit Stopfen, am unteren Ende einen Schliffkern NS 00.

Absorptionsvorlage: Rohr (*6*) und 100-ml-Erlenmeyer-Kolben. Gesamtlänge des Rohres 12 cm, davon 2 cm abgewinkelt, Innendurchmesser 6 mm. Das Rohr (*6*) ist mit Normalschliff NS 00 an den Kühler angeschlossen und wird mit einem Gummiband gesichert. Selbstverständlich kann als Absorptionsvorlage auch ein doppelter Wäscher verwendet werden, der an den Normalschliff NS 00 angeschlossen wird.

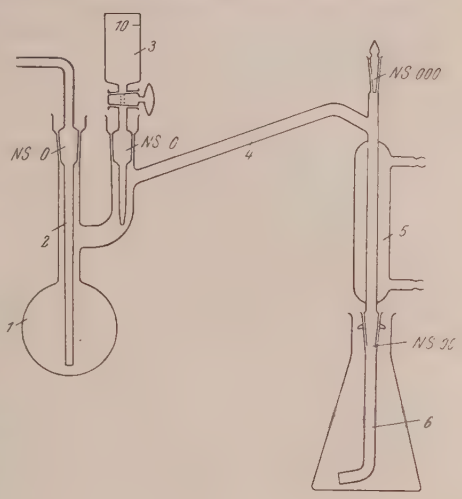


Abb. 1.

Ausführung der Bestimmung.

Aufschluß: Je nach Selengehalt werden 1 bis 4 mg Substanz in einem *Lieb-Krainick*-Wägeröhrchen eingewogen und in die Bombe gebracht: Flüssigkeiten wägt man in einer dünnwandigen Glaskapillare, Pasten in einem Glasnäpfchen ein. Dann werden zur Substanz 1 bis 2 Tropfen Pyridin zugesetzt; dies bewährte sich besonders beim Aufschluß leichtflüchtiger fester Selensubstanzen. Man gibt nun 5 bis 6 Tropfen Glykol hinzu und überschichtet mit 1.5 bis 2 g Natriumperoxyd, das möglichst feinkörnig sein soll. Die Zündung erfolgt von außen her mit einer Mikroflamme (Zündzeit etwa 5 Sekunden). Nach der Zündung stellt man den Brenner sogleich ab. Die Aufschlußmasse wird unter gelindem Erwärmen in 20 bis 25 ml Wasser gelöst und die Lösung in einen 100-ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt.

* Wir danken der Firma *P. Haack*, Wien, für das besondere Entgegenkommen bei Ausarbeitung und Herstellung der Apparatur.

Zerstörung des Wasserstoffperoxyds: Man kocht die alkalische Lösung etwa 10 bis 15 Minuten, wobei sie auf zirka 10 ml eindampfen soll. Da die Flüssigkeit zu Beginn des Kochens gelegentlich schäumt, wird auf den Kolben ein weithalsiger Trichter aufgesetzt. Zum regelmäßigeren Sieden bringt man eine Glaskugel ein.

Entfernung der oxydierenden Substanzen: Zunächst wird die Lösung abgekühlt und nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Schwefelsäure (1:1) neutralisiert (auf einen Tropfen genau). Danach führt man die Lösung mittels eines Trichters in die Destillationsapparatur über und spült mit wenig Wasser nach. Das Gesamtvolumen soll etwa 30 ml betragen.

Zur Reduktion der oxydierenden Stoffe werden 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und 4 ml 2-n Schwefelsäure zugegeben. Dann setzt man Einleitungsrohr (2) und Tropftrichter (3) ein, dichtet die Schliffe mit Wasser, schaltet den Kühler (5) ein und leitet Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 30 Blasen pro 10 Sekunden durch die Apparatur. Nun erhitzt man zum Sieden, um das von den oxydierenden Stoffen ausgeschiedene Jod zu entfernen. Damit nicht Jod in die Luft des Arbeitsraumes gelangt, wird eine Vorlage (Erlenmeyer-Kolben) mit verdünnter Lauge angeschlossen, deren Inhalt nachher verworfen wird. Nach 5 Minuten langem Kochen ist das Jod abdestilliert. Die Lösung, deren Volumen nunmehr 25 bis 30 ml beträgt, ist farblos. Sodann öffnet man den Schliff NS 000, zieht den Brenner weg, entfernt die Vorlage und spült Rohr (*5*) und (*6*) mit Alkohol und Wasser gründlich aus.

Bestimmung des Selenats: Während der Entfernung der oxydierenden Stoffe hat man in den 100-ml-Erlenmeyer-Kolben, der als Vorlage und Titriergefäß dient, 25 ml Absorptionslösung und eine gemessene Menge gestellter, 0,02-n Thiosulfatlösung gegeben (5 bis 10 ml, aus der Mikrobürette).

Zur Abschätzung des Verbrauches dient folgende Regel: Der Verbrauch an 0,02-n Thiosulfatlösung in ml entspricht bei einer Einwaage von 2,632 mg Selensubstanz genau dem zehnten Teil des zu erwartenden Prozentgehaltes an Selen.

Nachdem man die Vorlage angeschlossen hat, wird zunächst in schnellerem Tempo Kohlendioxyd durchgeleitet, um Sauerstoff mit Sicherheit aus der Apparatur zu entfernen. Nach 2 Minuten wird der Kohlendioxydstrom auf die frühere Geschwindigkeit (20 bis 30 Blasen pro 10 Sekunden) eingestellt. Nun setzt man durch den Tropftrichter 10 ml Salzsäure (1:1) zu und erhitzt zum Sieden, wobei die Reduktion des Selenats unter Ausscheidung von rotem Selen und Jod einsetzt. Das gebildete Jod destilliert aus der kochenden Lösung ab und wird im Kühler (*5*) zu kleinen Kristallen kondensiert. Diese gelangen langsam in das Rohr (*6*), das zur Vermeidung von Jodverlusten abgewinkelt gebaut wurde. In den abgewinkelten Teil tritt während der Bestimmung

ständig Absorptionsflüssigkeit ein, wodurch das Jod bereits an dieser Stelle absorbiert wird. Verluste an Jod wurden bei dieser Art der Absorption nicht beobachtet.

Nach 10 Minuten Kochzeit ist die Reduktion des Selenats beendet und das gebildete Jod quantitativ übergetrieben. Dies erkennt man bei einiger Übung trotz des feinverteilten roten Selens, auch an der Farblosigkeit der Lösung. Nur selten wird die Entfernung des Jods einige Minuten mehr beanspruchen. Das Endvolumen soll nicht kleiner als 20 ml sein.

Nun öffnet man den Schliff NS 000, beendet das Kochen und spült Rohr (*5*) und (*6*) mit Alkohol (nicht mehr als 0,5 ml) und Wasser aus. Danach zieht man die Vorlage ab und spült nochmals in gleicher Weise nach.

Zur *Titration* wird der Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens mit 1 ml Schwefelsäure (1:1) angesäuert, Stärke hinzugefügt und das unverbrauchte Thiosulfat mit 0,02-n Jodatlösung bis zur auftretenden Blaufärbung zurücktitriert. Nun setzt man vorsichtig 0,02-n Thiosulfatlösung zu, bis die Lösung eben entfärbt ist und liest den Verbrauch an beiden Büretten ab (Nachlauf berücksichtigen).

Eine Analyse dauert 50 Minuten, in Serie entsprechend weniger. Die Fehlergrenze beträgt 0,4% Selen (absolut).

Faktor der Bestimmung: 1 ml 0,02-n Thiosulfatlösung entspricht 0,2632 mg Selen; $\log F = 42029$. 1 ml 0,01-n Thiosulfatlösung entspricht 0,1316 mg Selen; $\log F = 11926$.

Anmerkung: Die von uns angegebene Apparatur zur Selenatbestimmung wurde mit Erfolg auch zur jodometrischen Mikrobestimmung z. B. von Fe^{3+} und Braunstein benützt.

Beleganalysen*.

Substanz	Formel	Einwaage in mg	Verbrauch 0,02-n Lsg.	% Selen Gef.	% Selen Ber.
Selen, 99,8%ig.....	Se	1,032	3,906	99,62	99,8
		1,605	6,090	99,87	
		2,115	8,003	99,59	
Diphenyldiselenid	$C_{12}H_{10}Se_2$	1,084	2,084	50,60	50,59
		2,297	4,429	50,75	
		3,193	6,122	50,46	
Diphenylselenid	$C_{12}H_{10}Se$	1,179	1,510	33,71	33,87
		2,886	3,699	33,73	
Dinaphthyldiselenid	$C_{20}H_{14}Se_2$	1,791	2,584	37,97	38,31
		3,006	4,342	38,02	
2-Methylbenzselenazol	C_8H_7NSe	1,284	1,952	40,01	40,27
		2,658	4,077	40,37	

* Für die Überlassung von Testsubstanzen danken wir den Herren Doz. Dr. *M. Pailer* und Dr. *A. Siegel*.

Zusammenfassung.

Es wird ein maßanalytisches Mikroverfahren zur Bestimmung von Selen in organischen Verbindungen angegeben, bei dem der Aufschluß mit Natriumperoxyd erfolgt. Durch diese Art des Aufschlusses werden organische Selensubstanzen rasch und quantitativ zerstört, doch konnte die eigentliche Bestimmung des Selens bisher nur gravimetrisch vorgenommen werden. Dies ist zeitraubend und wegen der ungünstigen Wägeform (elementares Selen) für Mikrobestimmungen nicht verwendbar.

Zur Mikro-Selenbestimmung schien aus diesen Gründen ein volumetrisches Verfahren zweckmäßiger. Für dessen Ausarbeitung war die Feststellung wesentlich, daß Selen in organischen wie auch anorganischen Verbindungen durch Peroxydaufschluß ausschließlich zu Selenat oxydiert wird. Um das gebildete Selenat volumetrisch bestimmen zu können, wurde ein Mikroverfahren entwickelt, das auf der Reaktion zwischen Selenat und Jodid in salzsaurer Lösung beruht. Hierbei werden für 1 Selen 6 Äquivalente Jod frei, die man mit Thiosulfat titriert. Oxydierende Stoffe, die die jodometrische Bestimmung durch zusätzliche Jodausscheidung stören würden (beim Peroxydaufschluß: Wasserstoffperoxyd und gegebenenfalls Jodat), werden vor der Titration in geeigneter Weise reduziert, ohne daß Selenat angegriffen wird.

Dieses Verfahren ermöglicht eine rasche und genaue Bestimmung von Selen in organischen Substanzen mit Einwaagen von 1 bis 4 mg. Ebenso konnte damit Selen in anorganischem Material bestimmt werden.

Summary.

A volumetric micro method is given for the determination of selenium in organic compounds, in which the compound is decomposed with sodium peroxide. This type of disintegration destroys organic selenium compounds rapidly and quantitatively, but up to now the actual determination of the selenium could only be accomplished gravimetrically. This is time-consuming and because of the unfavorable weighing form (elementary selenium) it is not applicable for micro determinations.

For these reasons, a volumetric procedure seemed to be more appropriate for micro determinations of selenium. For its development, it was essential to establish that selenium in organic as well as inorganic compounds is oxidized exclusively to selenate by peroxide decomposition. In order to determine the resulting selenate volumetrically, a micro method was developed which is based on the reaction between selenate and iodide in hydrochloric acid solution. In this, 6 equivalents of iodine are liberated for 1 of selenium; the iodine is then titrated. Oxidants, which interfere with the iodometric determination by releasing additional iodine (in the peroxide decomposition: hydrogen peroxide and perhaps iodate) are reduced before the titration by suitable means without attacking the selenate.

This procedure makes possible a rapid and accurate determination of selenium in organic compounds with samples of 1 to 4 mg. It also can be applied to the determination of selenium in inorganic compounds.

Résumé.

On donne un micro-procédé de dosage du sélénium dans les composés organiques pour lesquels la mise en solution réussit par le peroxyde de sodium. Par ce moyen d'attaque, les substances organiques sélénifères sont détruites rapidement et quantitativement et à partir de là le dosage proprement dit du sélénium n'a pu être effectué que par voie gravimétrique mais celui-ci prend beaucoup de temps et, à cause de la forme défavorable de pesée (sélénium élémentaire) ne parait pas utilisable pour un microdosage.

A cause de ces remarques une méthode volumétrique paraissait plus convenable. Pour son établissement, il était indispensable que l'on pouvait constater, que le sélénium contenu aussi bien dans les matières organiques que minérales fut complètement transformé en séléniate sous l'action du peroxyde. Pour pouvoir doser volumétriquement le séléniate, on a mis au point un micro-procédé qui repose sur la réaction entre séléniate et iodure en solution chlorhydrique. Il en résulte que pour un atome de sélénium 6 équivalents d'iode sont libérés que l'on titre au thiosulfate. Les matières oxydantes qui pourraient gêner par libération supplémentaire d'iode (au cours de l'attaque au peroxyde: eau oxygénée et iodate résultant) sont réduites de manière convenable auparavant sans que le séléniate ne soit attaqué.

Ce procédé permet un dosage rapide et précis du sélénium dans les matières organiques avec des prises d'essai de 1 à 4 mg. En outre, on a pu généraliser au dosage du sélénium dans les matières minérales.

Literatur.

[1] *A. Michaelis* und *N. Röhmer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2827 (1897).
[2] *H. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 507 (1915).
[3] *R. E. Lyons* und *F. L. Shinn*, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 1087 (1902).
[4] *H. Frerichs*, Arch. Pharmaz. **240**, 656 (1902).
[5] *L. M. Clark*, J. Chem. Soc. London **1927**, 2805.
[6] *C. W. Davis*, Canad. J. Res. **16**, B, 227 (1938); durch Chem. Zbl. **1939**, I, 2464.
[7] *F. Taboury*, Ann. chim. phys. **15**, 54 (1908); durch Chem. Zbl. **1908**, II, 1349.
[8] *J. G. Mackay* und *C. H. Avons*, Trans. Inst. Rubber Ind. **12**, 471 (1937); durch Chem. Zbl. **1937**, II, 4248.
[9] *E. Kahane* und *St. Korach*, Mikrochem. **36/37**, 781 (1951).
[10] *J. S. McNulty*, Analyt. Chemistry **19**, 809 (1947).
[11] *N. S. Poluektow*, Problems Nutrit. **9**, Nr. 3, 74 (1940); durch Chem. Zbl. **1940**, II, 1757.
[12] *A. Fredga*, J. prakt. Chem. **121**, 57 (1929).
[13] *E. S. Gould*, Analyt. Chemistry **23**, 1502 (1951).
[14] *K. T. Williams* und *H. W. Lakin*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 409 (1935).
[15] *G. Wernimont* und *F. J. Hopkinson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 308 (1940).
[16] *A. L. Curl* und *R. A. Osborn*, J. Ass. Off. Agr. Chem. **21**, 228 (1938); durch Brit. Chem. Abstr. **1938**, 471.
[17] *R. Dolique*, *J. Giroux* und *S. Perahia*, Bull. soc. chim. France **13**, 48 (1946).
[18] *F. Wrede*, Z. physiol. Chem. **109**, 272 (1920).
[19] *H. K. Alber* und *J. Harand*, J. Franklin Inst. **228**, 243 (1939); durch Chem. Zbl. **1940**, I, 3555.

[20] *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938).
[21] *S. Umezawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **14**, 153 (1939); durch Chem. Zbl. **1939**, II, 3856.
[22] *A. Tettamanzi*, Atti r. acad. sci. Torino **75**, 1, 402 (1940); durch Chem. Zbl. **1941**, II, 1301.
[23] *J. D. McCullough*, *T. W. Campbell* und *W. J. Krilanovich*, Analyt. Chemistry **18**, 638 (1946).
[24] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).
[25] *B. Wurzschmitt*, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 504 (1950).
[26] *E. H. Shaw* und *E. E. Reid*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2330 (1927).
[27] *R. Anschütz*, *J. Kallen* und *K. Riepenkröger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1860 (1919).
[28] *J. Meyer* und *K. Heider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1154 (1915).
[29] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd English Edition. Elsevier Publishing Company Inc., New York. 1947. S. 280.
[30] *L. M. Dennis* und *J. P. Koller*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 949 (1919).
[31] *N. S. Poluektow*, Mikrochem. **15**, 32 (1934).
[32] *W. D. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, F. Deuticke, Wien. 1943. S. 538.
[33] *H. A. Pagel* und *J. C. Miers*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 334 (1938).
[34] *O. Petterson*, Z. analyt. Chem. **12**, 287 (1873).
[35] *F. A. Gooch* und *P. S. Evans*, Z. anorg. Chem. **10**, 253 (1895).
[36] *F. A. Gooch* und *L. Scoville*, Z. anorg. Chem. **10**, 256 (1895).
[37] *F. A. Gooch* und *W. G. Reynolds*, Z. anorg. Chem. **10**, 248 (1895).
[38] *L. Moser* und *W. Prinz*, Z. analyt. Chem. **57**, 277 (1918).
[39] *L. M. Dennis* und *J. P. Koller*, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 962 (1919).
[40] *P. Klason* und *H. Mellquist*, Z. angew. Chem. **25**, 515 (1912).
[41] *H. H. Pringsheim*, Amer. Chem. J. **31**, 386 (1904); zitiert nach Chem. Zbl. **1905 II** 650.
[42] *S. W. Parr*, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 764 (1908).
[43] *Chemikerfachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.*, Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorische Arbeiten, 2. Aufl., Berlin, 1931, S. 259.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe durch kolorimetrische Pikrinsäurebestimmung.

Von

F. Scheibl.

(Eingelangt am 20. Dezember 1952.)

In Fortsetzung der Arbeit von *R. Stöhr* und *F. Scheibl*[1] über die Molekulargewichts- bzw. Äquivalentgewichtsbestimmung der Basen organischer Pikrate durch kolorimetrische Pikrinsäurebestimmung wurde die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Pikrate aromatischer Kohlenwasserstoffe geprüft, worüber kurz berichtet werden soll.

Für die Untersuchungen wurden die Pikrate[2-9] verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe (Chrysen, Acenaphthen, Reten, Naphthalin, Phenanthren, Pyren, Anthracen, Fluoranthen) sowie einiger ihrer Derivate (α-Naphthol, β-Naphthol) hergestellt, deren Reinheitsprüfung durch Schmelzpunktsbestimmung, soweit Schmelzpunktsangaben in der Literatur vorlagen, erfolgte*. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt (s. S. 344).

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Kolorimetrie ihrer Pikrate ist zu bemerken, daß bei einigen Pikraten nach längerer Lagerung ständig niedriger werdende Molekulargewichte beobachtet werden. Dies ist auf eine teilweise Zersetzung der Pikrate zurückzuführen, die offenbar dadurch bedingt ist, daß der aromatische Kohlenwasserstoff teilweise verdampft und sich dementsprechend der prozentuale Anteil der nichtflüchtigen Pikrinsäure im restlichen Pikrat immer mehr erhöht. Ein höher werdender Pikrinsäurewert hat jedoch eine Erniedrigung des ermittelten Molekulargewichtes des aromatischen Kohlenwasserstoffes zur Folge. Eingehende Untersuchungen am Naphthalinpikrat haben dies bestätigt (s. Methodik).

* Frau Prof. *M. Brandstätter*, Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck, und Herrn Prof. *F. Wessely*, II. Chemisches Universitätslaboratorium in Wien, danke ich für die freundliche Überlassung einiger Kohlenwasserstoffe.

Tabelle.

Aromatische KW bzw. deren Derivate	Summenformel	Pikratmenge mg	Abgelesene Schichthöhe mm	Gefundene Pikrinsäure mg	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
Chrysen[2]	$C_{18}H_{12}$	0,964	15,5	0,50	212	228
Acenaphthen[3]	$C_{12}H_{10}$	1,192	12,1	0,69	166	154
Reten[4]	$C_{18}H_{18}$	1,080	13,9	0,55	220	234
Naphthalin[5]	$C_{10}H_8$	1,396	10,3	0,90	126	128
Phenanthren[6]	$C_{14}H_{10}$	1,260	11,6	0,72	171	178
Pyren[7]	$C_{16}H_{10}$	1,046	14,2	0,55	206	202
Anthracen[8]	$C_{14}H_{10}$	1,072	13,5	0,60	180	178
Fluoranthen[9]	$C_{16}H_{10}$	1,270	12,3	0,66	211	202
α-Naphthol[5]	$C_{10}H_8O$	1,292	11,1	0,79	145	144
β-Naphthol[5]	$C_{10}H_8O$	1,012	12,8	0,63	138	144

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Bestimmungen des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe auf der Basis der Pikrinsäurebestimmung unmittelbar nach Herstellung der Pikrate durchzuführen.

Methodik.

Ausführung der Bestimmung.

10 bis 25 mg Pikrat werden in einem 50-ml-Meßkolben eingewogen, mit zirka 30 ml dest. Wasser versetzt und durch Erwärmen und Umschütteln in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und die Lösung zwecks Abtrennung des in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoffes filtriert. Von dem Filtrat pipettiert man einen aliquoten Teil, der einer absoluten Pikrinsäurekonzentration von 0,5 bis 2,0 mg entspricht und maximal 5 ml betragen darf, in eine bei 12,5 ml markierte Glastube ein, versetzt mit 1 ml 20%iger Sodalösung, 5 ml Glukoselösung (entsprechend 30 mg Glukose) und ergänzt mit dest. Wasser auf ein Volumen von 11 ml. Nach dem Durchmischen der Lösung wird das Gefäß im kochenden Wasserbad 10 Minuten erhitzt, anschließend gekühlt, bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und gut durchgemischt. Bei einer eventuell auftretenden Trübung ist die Lösung zu filtrieren.

Bereitung der Standardlösung.

In eine gleichfalls bei 12,5 ml markierte Glastube pipettiert man 1 ml 20%ige Sodalösung, 5 ml Glukoselösung (entsprechend 30 mg Glukose) und 5 ml dest. Wasser (Gesamtvolumen 11 ml), mischt gut durch und erhitzt ebenfalls 10 Minuten im kochenden Wasserbad. Nach Abkühlung der Lösung versetzt man mit 1 ml Pikraminsäurelösung, entsprechend

1 mg Pikraminsäure, füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf und mischt gut durch. Die Herstellung der Pikraminsäure erfolgt nach *G. Egerer*[10].

Bei der Ablesung im Duboscq-Kolorimeter muß bei Verwendung der seinerzeit mitgeteilten Kurven[1] auf eine Schichthöhe von 20 mm eingestellt und die der abgelesenen Schichthöhe entsprechende Pikrinsäurekonzentration aus der Eichkurve für 20%ige Soda und 30 mg Glukose entnommen werden.

Einfluß der Lagerungsdauer des Naphthalinpikrates auf das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung.

Die Herstellung des Naphthalinpikrates erfolgte durch Zusammengießen absolut-alkoholischer Lösungen von Naphthalin und Pikrinsäure in der Kälte (Gewichtsverhältnis von Naphthalin und Pikrinsäure 1:2). Die Untersuchungen erstreckten sich über eine Zeitdauer von 35 Tagen. Das Pikrat wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufbewahrt und laufend das Molekulargewicht bestimmt. Gleichzeitig wurden Gewichtskontrollen von eingewogenen Pikratmengen durchgeführt, die unter den gleichen Versuchsbedingungen gehalten wurden.

Bei Zimmertemperatur offen an der Luft gelagertes Naphthalinpikrat ergab einen deutlichen Abfall des aus der Bestimmung errechneten Molekulargewichtes, wie die Werte 132, 127, 125, 113, 101, 100, 94, 88, 76 und 65 zeigen (Theorie: 128). Der Abfall der Werte für das Molekulargewicht des Naphthalins wird noch stärker, wenn das Pikrat bei 35° C aufbewahrt wird. In diesem Falle ergaben sich Werte von 132, 70, 60 und 31. Dementsprechend waren auch bei Aufbewahrung des Pikrates bei 35° C größere Gewichtsabnahmen feststellbar, die nach 35 Tagen 27,6% des Ausgangsgewichtes betrugen. Der Schmelzpunkt des Naphthalinpikrates sank von 149,5° auf 118°.

Für die Richtigkeit der Annahme eines Abdunstens der Naphthalinkomponente aus dem Pikrat spricht ferner die Beobachtung, daß eingeschmolzene, bei Zimmertemperatur und bei 35° C im Trockenschrank aufbewahrte Naphthalinpikratproben keine Schmelzpunktsänderung zeigten und das unveränderte Molekulargewicht des Naphthalins ergaben. Zimmertemperatur: 132, 123, 127, 125, 126; 35° C: 132, 132, 121.

Herrn Prof. Dr. *R. Stöhr* erlaube ich mir meinen Dank für seine freundliche Unterstützung auszusprechen.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches und rasches Mikroverfahren zur Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe beschrieben, das auf der kolorimetrischen Bestimmung des Pikrinsäuregehaltes ihrer Pikrate beruht.

Auf die Notwendigkeit, bei flüchtigen Kohlenwasserstoffen diese Molekulargewichtsbestimmung unmittelbar nach Herstellung der Pikrate auszuführen, wird hingewiesen.

Summary.

A description is given of a simple and rapid method for determining the molecular weight of aromatic hydrocarbons. The method is based on the colorimetric determination of the picric acid content of their picrates. Attention is called to the necessity of making these molecular weight measurements immediately after preparing the picrates in the case of volatile hydrocarbons.

Résumé.

On décrit un microprocédé simple et rapide pour la détermination du poids moléculaire des hydrocarbures aromatiques qui repose sur le dosage colorimétrique de la teneur en acide picrique de leurs picrates. On attire l'attention sur la nécessité, chez les hydrocarbures volatils, d'effectuer cette détermination du poids moléculaire immédiatement après l'obtention des picrates.

Literatur.

[1] *R. Stöhr* und *F. Scheibl*, Mikrochem. **36/37**, 362 (1951).
[2] *C. Liebermann*, Ann. Chem. **158**, 299 (1871).
[3] *A. Behr* und *W. A. van Dorp*, Ann. Chem. **172**, 263 (1874).
[4] *A. G. Ekstrand*, Ann. Chem. **185**, 75 (1876).
[5] *F. W. Küster*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1101 (1894).
[6] *C. Graebe*, Ann. Chem. **167**, 131 (1873).
[7] *R. Fittig* und *F. Gebhard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2141 (1877).
[8] *C. Graebe*, Ann. Chem. **163**, 361 (1872).
[9] *G. Goldschmiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2022 (1877).
[10] *G. Egerer*, J. Biol. Chem. **35**, 565 (1918).

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

Spurenelemente*.

Von

K. Scharrer.

(Eingelangt am 24. Dezember 1952.)

Um die Bedeutung der Spurenelemente in der heutigen Agrikulturchemie würdigen zu können, muß auf ihre Wichtigkeit in der Pflanzen- und Tierernährungslehre näher eingegangen werden.

Außer den zehn Makronährstoffen ist für das Gedeihen der Pflanze auch eine Reihe von Mikronährstoffen notwendig. Auf Grund der Arbeiten von *Frey-Wyssling* und *Pirschle* sind wir heute in der Lage, gewisse Beziehungen zwischen der physiologischen Wirkung der Elemente und ihrer Stellung im Periodischen System zu erkennen (Nährstofflinie von *Frey-Wyssling*, Wirkung homologer Ionenreihen von *Pirschle*). Genau so wie für die Makronährstoffe das Gesetz des Minimums bzw. das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren von *Mitscherlich* gilt, ist dies auch für die Mikronährstoffe der Fall. Die oft aufgeworfene Frage, warum die Spurenelement-Mangelerscheinungen immer häufiger zu beobachten sind, muß in dem Sinne beantwortet werden, daß erstens heute die Landwirtschaft in viel intensiverer Weise betrieben wird als früher (Anbau von Hackfrüchten, Ölfrüchten, Feldgemüsebau, Zwischenfruchtbau usw.), daß zweitens dadurch, daß mehr Mineraldünger angewandt werden, die Mikronährstoffe mehr ins Minimum kommen und daß drittens durch eine immer größere Reinheit der Mineraldünger diese von Haus aus immer weniger Mikronährstoffe enthalten. Bezüglich der Nomenklatur sei darauf hingewiesen, daß statt des Ausdruckes Spurenelemente besser die Bezeichnung Mikroelemente bzw. Mikronährstoffe anzuwenden wäre.

Für die Pflanze ist nach dem heutigen Stand der Forschung die Anwesenheit von Bor, Kupfer, Mangan, Zink und Molybdän im Nährsubstrat lebensnotwendig.

* Gekürzte Wiedergabe eines Vortrages in der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie im Verein Österreichischer Chemiker bei dessen Generalversammlung in Graz am 10. Oktober 1952.

*Bor*mangelerscheinungen wurden vor allem seit längerer Zeit bei Betarüben beobachtet. Die sogenannte Herz- und Trockenfäule der Zucker- und Futterrüben, die besonders bei alkalischer Bodenreaktion und großer Trockenheit auftritt, wird nicht, wie man zuerst meinte, durch Parasiten hervorgerufen, sondern Bormangel ist die Ursache ihres Vorkommens. Man fand, daß durch prophylaktische Gaben von 20 kg/ha Borax oder äquivalenter Mengen Borsäure die Krankheit, die eine Bormangelerscheinung darstellt, verhütet werden kann. Je besser die Rüben mit den Hauptnährstoffen ernährt werden, um so mehr ist nach dem Gesetz des Minimums die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß Bormangel auftritt. Futterrüben sind noch borbedürftiger als Zuckerrüben, wobei bei den einzelnen Sorten noch erhebliche Unterschiede im Aneigungsvermögen bezüglich des Bodenbors bestehen. Noch borbedürftiger als die Betarüben sind aber die Brassica-Rüben. Unter den Verhältnissen der praktischen Landwirtschaft hat man auch bereits bei Luzerne, Lein, Tabak bzw. im Gartenbau bei Tomaten, Obstbäumen, Blumenkohl und Sellerie Bormangelerscheinungen beobachtet. Wenn man Wasserkulturversuche bei völligem Ausschluß von Bor längere Zeit, noch bis ins generative Wachstum hinein, durchführt, kann man aber bei allen Kulturpflanzen Bormangel feststellen. Bor ist nach Beobachtungen, die *R. Kuhn* bei der Grünalge Chlamydomonas machte, ein anorganisches Androtermon; auch die Kolloidaktivität des Borat-Ions ist von Bedeutung.

Kupfer ist Bestandteil verschiedener Oxydasen, z. B. der Tyrosinase und der Kartoffeloxydase, die ein Kupferproteid darstellt. Sein Fehlen bewirkt die Erscheinungen der sogenannten Heidemoor- oder Urbarmachungskrankheit, die darauf beruht, daß in den betreffenden Böden wenig Kupfer vorhanden ist und die geringen Mengen in einer für die Pflanze schwer aufnehmbaren Form, nämlich gebunden an Huminsäuren, zugegen sind. Zur Bekämpfung dieser Erkrankung düngt man den Boden, auf dem erfahrungsgemäß solche Wachstumsstörungen auftreten, mit 50 bis 100 kg $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ pro Hektar. Da die Flächen, auf denen die Heidemoorkrankheit auftritt, sehr ausgedehnt sind, ist es nötig, das teure und devisenbelastende Kupfersulfat durch kupferhaltige Schlacken oder sonstige kupferhaltige Produkte metallverarbeitender Betriebe zu ersetzen.

*Mangan*mangel tritt immer häufiger auf, besonders auf den Niedermoorböden Südbayerns, seit neuestem aber auch in Norddeutschland. Schon seit längerer Zeit kennt man die sogenannte Dörrfleckenkrankheit oder moorkoloniale Krankheit des Hafers und anderer Kulturpflanzen; durch Gaben von 50 bis 150 kg $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ pro Hektar kann diese Erkrankung geheilt bzw. verhindert werden. Nach *Lundegardh* spielt das Mangan bei der pflanzlichen Atmung eine wichtige Rolle. *Burström*

meint, daß es die Nitratreduktion katalysiert. Es ist Bestandteil der Arginase und vieler anderer Enzymsysteme, z. B. der Phosphatasen (gemeinsam mit Magnesium). Besonders manganbedürftig sind Reis. Hafer und Spinat; Manganophilie geht parallel mit Ferrophilie.

Der *Zink*mangel wurde zuerst bei Citrusfrüchten und Tung-Oil-Bäumen (Aleuritis fordi) beobachtet, vor allem in Florida auf den Everglades; ferner bei der Weinrebe und bei Obstbäumen.

Arnon und *Stout* haben 1939 die Unentbehrlichkeit des *Molybdäns* für Hafer und Roggen in einer Konzentration von $1:100 \cdot 10^6$ nachgewiesen. In der praktischen Landwirtschaft jedoch wurden bisher keine Molybdänmangelerscheinungen an höheren Kulturpflanzen beobachtet. *Bortels* hat aber schon vor längerer Zeit gezeigt, daß Molybdän für freilebende stickstoffbindende Bakterien lebensnotwendig ist, ebenso für die Entwicklung der Knöllchenbakterien bei Leguminosen; auch sind Beziehungen zwischen der Buttersäuregärung und der Bodenmüdigkeit festgestellt worden. Ebenso ist für die Stickstoffbindung das *Vanadium* ein unbedingt notwendiges Element zum Unterschied von Wolfram, das weder Molybdän noch Vanadium zu ersetzen vermag, aber die Wirkung unteroptimaler Molybdän- und unteroptimaler sowie optimaler Vanadiumgaben erhöht.

Was nun die tierische Ernährung anbelangt, so sind für den tierischen Organismus zweifellos Fluor, Brom, Jod, Kupfer, Kobalt, Mangan und Zink lebenswichtig.

Fluor ist in sehr kleinen Mengen ein biogenes Element, äußerst schädlich aber in größeren. Besonders amerikanische Versuche haben ergeben, daß geringe Mengen Fluor im Trinkwasser (1 mg Natriumfluorid je Liter) ein Prophylaktikum gegen Caries darstellen.

Brom kommt als Dibromindigo (antiker Purpur) in der Purpurschnecke vor. Es findet sich auch regelmäßig im Organismus des höheren Tieres und Menschen, vor allem im Blut. Tiefere Einblicke in die physiologische Bedeutung des Broms sind wohl erst zu erhalten, wenn die Methode zur Brombestimmung entsprechend verbessert wird.

Das *Jod* ist jenes Element, das unter allen Spurenelementen in seinem Kreislauf vom Boden über Pflanze und Tier zum Menschen am besten untersucht worden ist. In Form des Thyroxins und der Jodgorgosäure ist es ein wesentlicher Bestandteil der Schilddrüse; aber auch alle anderen Organe und das Blut enthalten ständig Jod.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß es durch Jodfütterung möglich ist, den Jodgehalt der Milch anzureichern und auch den Milchertrag zu erhöhen.

Wie schon erwähnt, ist *Kupfer* ein wesentlicher Bestandteil vieler Enzymsysteme. Bei Krebstieren und Mollusken enthält das Blut Hämocyanin, einen kupferhaltigen Farbstoff, und auch das menschliche Blut

weist neben Hämoglobin das sogenannte Hämocuprein auf. Der Flügelfarbstoff der tropischen Bananenfresser (Turaco-Vögel) enthält ein kupferhaltiges Porphyrin, das Turacin. *Heilmeyer* zeigte, daß das Kupfer ständig in einer ganz bestimmten Konzentration im Blutplasma vorkommt; bei Infektionen tritt eine Zunahme des Serumkupfers ein. Überall dort, wo infolge Kupfermangels des Bodens die Heidemoorkrankheit bei den Pflanzen auftritt, ist bei den landwirtschaftlichen Nutztieren eine Form der Lecksucht festzustellen, die durch Zufuhr von Kupfer, am besten auf dem Wege über die Düngung, geheilt werden kann.

Mangan ist von großer Bedeutung für die endokrinen Drüsen, insbesondere für die Fortpflanzung und den Geschlechtszyklus. Die bei Hühnern auftretende Perosis ist auf Manganmangel zurückzuführen. Da Mangan ein wesentlicher Bestandteil vieler Enzymsysteme ist, erscheint verständlich, daß sein Fehlen schwere Mangelerscheinungen auslöst. Besonders in USA wird die *Bang*sche Krankheit (Brucellose) prophylaktisch durch Fütterung eines Gemisches von Mangan-Kupfer-Kobalt- und Jodverbindungen bekämpft.

Kobalt ist ein wesentlicher Bestandteil des Vitamins B_{12}. Es fördert die Pansengärung und die Synthese der Vitamine der B-Gruppe. Dadurch wird die schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung verständlich, daß bei Kobaltmangel der Böden schwere Ernährungsstörungen bei Tieren, insbesondere Milchkühen, auftreten, eine Erscheinung, die zuerst in Neuseeland und Australien festgestellt wurde, später aber auch in England, Skandinavien und seit kurzem in Westdeutschland (Semper-Krankheit der Rinder bei Freiburg/Br.) auftritt. Durch Verfütterung von Kobaltsalzen bzw. Düngung der Weiden und Futterpflanzen mit Kobalt kann diese Krankheit behoben werden.

Vanadium ist im Blut von Ascidien und Tunicaten zu finden.

Zink ist ein regelmäßiger Bestandteil des tierischen Organismus. Besonders jene Organe sind reich an diesem Element, die größere Mengen Phosphatide und Nukleotide enthalten. Bemerkenswert ist die Konstanz des Zinkgehaltes verschiedener Organe und des Blutspiegels. Vor allem enthalten die Sexualorgane und die Pankreasdrüse viel Zink; ebenso weist die Kohlensäure-Anhydratase als prosthetische Gruppe Zink auf.

Zur einwandfreien Versorgung von Pflanze, Tier und Mensch mit Spurenelementen ist somit dort, wo solche Mangelerscheinungen auftreten, die Düngung mit Mikronährstoffen bzw. die Fütterung mit Futtermitteln, die solche Elemente enthalten, angezeigt. Selbstverständlich wäre es von besonderem Vorteil, durch entsprechende Düngung der Mangelböden unmittelbar eine Anreicherung der tierischen Futtermittel bzw. menschlichen Nahrungsmittel an Mikronährstoffen zu erzielen*.

* Bezüglich der einschlägigen Literatur vgl. z. B. *K. Scharrer*, Biochemie der Spurenelemente, 2. Aufl., Berlin 1944, Verlag Paul Parey, Berlin-Hamburg.

Zusammenfassung.

Es wird eine kurze Übersicht über die Bedeutung einiger Spurenelemente für die Ernährung des pflanzlichen und des tierischen Organismus gegeben.

Summary.

A brief review is given of the importance of several trace elements for the nutrition of the plant and animal organism.

Résumé.

On donne un aperçu sur l'importance de quelques oligo-éléments pour l'alimentation des organismes végétaux et animaux.

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie, Instituto Superior Tecnico, Lissabon.

Mikronachweis von Kobalt mittels Bildung eines Peroxykomplexes.

Von

Arthur de Sousa.

(Eingelangt am 24. Dezember 1952.)

Wenn man Wasserstoffperoxyd zu einer neutralen Kobaltsalzlösung in Anwesenheit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogenkarbonat zusetzt, beobachtet man eine grüne Färbung, deren Intensität von dem Kobaltgehalt abhängt. Für sehr verdünnte kobalthaltige Lösungen (z. B. 1 bis 10 mg Co/100 ml) haben wir auf kolorimetrischem Wege die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes festgestellt. Diese typische grüne Färbung dürfte durch Oxydation des Kobaltions und Bildung eines Peroxykomplexes zustandekommen.

Die Bildung dieses Komplexes hat schon die Aufmerksamkeit verschiedener Autoren auf sich gelenkt. *Job*[1] gab diesem Komplex die Formel Na_3CoO_3; *Durrant*[2] schlägt die Formel $(NaCO_2—O)_2Co—O—$ $—Co(O—CO_2Na)_2$ vor und *Duval*[3] die folgende Struktur: $Co[Co(CO_3)_3]$. *Blanchetière* und *Pirlot*[4] nehmen für den grünen Kobaltkomplex die Formel $Co(OH)_4 \cdot (COOH)_2$ an.

Die genaue Struktur dieses Komplexes ist für den Mikronachweis von untergeordneter Bedeutung; aber um so mehr Wert legen wir auf die große Empfindlichkeit der erwähnten Reaktion. Unsere Erfahrungen zeigen, daß ein Kobaltgehalt von der Größenordnung einiger Mikrogramme die Bildung der grünen Farbe erlaubt. Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, die Reaktion zum Mikronachweis von Kobalt zu verwenden.

Wir haben verdünnte Lösungen chemisch reiner Kobaltsalze verwendet und unsere Versuche mit Hilfe einer Tüpfelplatte durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion für Kobalt spezifisch ist; etwa $5\,\gamma$ in einem Tropfen der Probelösung geben einen sicheren Nachweis.

Die Anwesenheit großer Mengen einiger Fremdionen stört die Bildung der grünen Farbe. Dazu gehören folgende Kationen und Anionen: Cu^{++}, Fe^{+++}, JO_3^-, $Fe(CN)_6^{----}$. Die Anwesenheit einiger Ionen ist zu-

lässig, wenn ihre Konzentration nicht größer ist als in der folgenden Tabelle angegeben. Diese Zahlen gelten für Lösungen von 5 γ Kobalt/ml.

Die Anwesenheit größerer Mengen einiger Kationen vermindert die Deutlichkeit der Färbung durch Bildung eines Niederschlages mit Natriumhydrogenkarbonat: Ag^{+}, Hg^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ca^{++}, Al^{+++}. Der störende Einfluß der genannten Kationen ist nicht immer so erheblich, daß der Kobaltnachweis unmöglich wird. Da alle diese Kationen mit dem Hydrogenkarbonat weiße Niederschläge bilden, wird der Probetropfen etwas getrübt, so daß die Färbung schwerer zu erkennen ist.

Ionen	Erträgliche Fremdionenkonzentration γ/ml	Konzentrationsverhältnis Fremdionen zu Kobalt
Zn^{++}	80	16
Ti^{++++}	5	1
WO_4^{--}	25	5
MoO_4^{--}	5	1
Ni^{++}	60	12
SnO_2^{--}	20	4

Unter normalen Umständen ist es möglich, 5 bis 10 γ Kobalt in einem Tropfen nachzuweisen. Bei Anwesenheit der obengenannten störenden Ionen gelingt der Nachweis von 50 bis 100 γ Kobalt.

Arbeitsvorschrift.

Man entfernt zuerst die störenden Ionen Cu^{++}, Fe^{+++}, JO_3^{-} und $Fe(CN)_6^{----}$ aus der Kobaltlösung. Dann werden eventuell die Ionen, die eine *geringere* störende Wirkung haben (s. Tab.), entfernt. Selten findet man so viele störende Ionen in der Probelösung und ihre Abtrennung ist leicht.

Aus der neutralen oder schwach sauren Kobaltlösung (Chlorid, Sulfat oder Acetat), die zu einem kleinen Volumen (zirka 20 ml) im Wasserbad eingedampft wird, nimmt man einen Tropfen und setzt auf der Tüpfelplatte einen Tropfen gesättigter Natriumhydrogenkarbonatlösung sowie einen Tropfen Wasserstoffperoxyd (zirka 3%) zu. Nach einigen Sekunden entwickelt sich bei Anwesenheit von Kobalt eine grüne Färbung. Bei sehr wenig Kobalt enthaltenden Lösungen zeigt sich diese Färbung nach einigen Minuten und bleibt nach ihrer Bildung unverändert.

Zum Vergleich führen wir die Resultate vier bekannter Mikronachweise für Kobalt neben denjenigen der von uns beschriebenen Methode an, die bei verschiedenen Erzen und zwei Meteoriten[5] (aus Portugal und den portugiesischen Kolonien) gefunden wurden. Diese Erze hatten alle einen Kobaltgehalt von weniger als 0,2%.

Zusammenfassung.

Es wird eine Tüpfelreaktion für Kobalt beschrieben, die auf der Bildung einer Peroxydverbindung beruht. Dank der grünen Färbung dieses Kobaltkomplexes, die sich bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd

Erze	I	II	III	IV	Unser Mikronachweis
Pyrolusit	+	+	—	+	+
Pyrolusit	+	+	—	—	+
Psilomelan	+	+	+	+	+
Manganit	—	+	—	+	+
Garnierit	+	+	—	+	+
Arsenopyrit	+	+	—	+	+
Arsenopyrit	—	+	—	+	+ (?)
Markasit	+	+	—	+	+
Chalkopyrit	+	+	+	+	+
Malachit	+	+	+	+	+
Meteorit	+	+	—	+	+
Meteorit	+	+	+	+	+

\+ = sicherer Nachweis, — = negativer Nachweis,
I mit α-Nitroso-β-naphthol,
II mit Rubeansäure (Dithio-oxamid),
III mit Kaliumrhodanid,
IV mit Ammoniumquecksilber-II-rhodanid.

zur Kobaltlösung bei Anwesenheit von Natriumhydrogenkarbonat bildet, ist es möglich, etwa 5 bis 10 γ Co in einem Tropfen der Probelösung nachzuweisen. Einige störende Ionen müssen allenfalls entfernt werden. Die Reaktion ist für Kobalt spezifisch. Die grüne Färbung ändert sich bei längerem Stehen nicht.

Summary.

A spot reaction is given for cobalt, which is based on the formation of a peroxy compound. Because of the green color of this cobalt complex, which is procuced by adding hydrogen peroxide to a cobalt solution in the presence of sodium hydrogen carbonate, it is possible to detect 5 to 10 γ cobalt in one drop of the test solution. The reaction is specific for cobalt. The green color does not change on prolonged standing.

Résumé.

On décrit une réaction à la touche pour le cobalt qui repose sur la formation d'un composé peroxydé. Au moyen de la coloration verte de ce complexe cobaltique qui se forme en ajoutant de l'eau oxygénée à un sel cobalteux en présence d'hydrogénocarbonate de sodium, il est possible de déceler 5 à 10 γ de cobalt dans une goutte de solution étudiée. La réaction est spécifique pour le cobalt. La coloration verte ne s'altère pas au cours d'un séjour prolongé.

Literatur.

[1] *A. Job*, Ann. chim. phys. **20**, 214 (1900).
[2] *C. H. Durrant*, J. Chem. Soc. London **87**, 1781 (1905).
[3] *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **1**, 201 (1947).
[4] *A. Blanchetière* und *J.-M. Pirlot*, C. r. séances soc. biol. filiales **101**, 858 (1929).
[5] *A. de Sousa*, Communicações da Commissão dos trabalhos geologicos (do Serviço geologico) de Portugal. Lisboa. **33**, 27 (1952).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse. II.

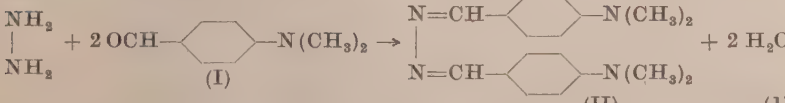
Von

F. Feigl und **W. A. Mannheimer.**

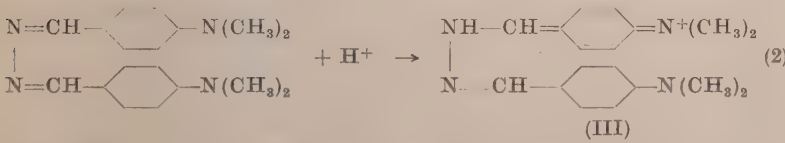
(Eingelangt am 27. Dezember 1952.)

In einer früheren Mitteilung[1] ist darauf hingewiesen worden, daß die Kondensation von Hydrazin und Salicylaldehyd, die zu dem in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslichen hellgelben Salicylaldazin führt, nicht nur die Grundlage einer Fällungsreaktion zum Nachweis von Hydrazin bildet[2]. Da das Salicylaldazin im UV.-Licht intensiv gelbgrün fluoresziert, kann auch das Auftreten der Fluoreszenz den Eintritt der Kondensation und damit das Vorliegen von Hydrazin anzeigen.

Die Bildung von Salicylaldazin ist ein Spezialfall der allgemeinen Kondensationsfähigkeit von Hydrazin mit aromatischen Aldehyden. Der p-Dimethylaminobenzaldehyd (I) kondensiert mit Hydrazin gleichfalls zu einem hellgelben Aldazin (II), was zuerst von *Knoepfer*[3] festgestellt worden ist. Neuerdings haben *Pesez* und *Petit*[4] gezeigt, daß das nach (1) gebildete Aldazin in verdünnter Mineralsäure mit orangeroter Farbe löslich ist, wobei gemäß (2) das chinoide Kation III entsteht.



(I) (II) (1)



(III) (2)

Die Bildung von (III) erfolgt auch unmittelbar bei Zugabe einer alkoholisch-salzsauren Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd zu neutralen oder schwach sauren Lösungen von Hydrazinsalzen, was nach

den genannten Autoren die Möglichkeit bietet, in einem Milliliter noch 0.1 γ Hydrazin nachzuweisen und kolorimetrisch zu bestimmen.

Es erschien naheliegend, die empfindliche Farbreaktion von *Pesez* und *Petit* zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse zu verwenden. Wir fanden, daß in Form einer Tropfenreaktion auf der Tüpfelplatte mit der später angeführten Aldehydlösung noch 0.01 γ Hydrazin durch eine schwache Gelbfärbung nachweisbar ist.

Bei Versuchen, den Nachweis von Hydrazin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Form einer Tüpfelreaktion auf Filterpapier auszuführen, wurden einige bemerkenswerte Beobachtungen gemacht. Vereinigt man die Tropfen der Reaktanten auf Filterpapier, so ist der Tüpfelfleck nicht orange bzw. bei großer Verdünnung gelb, sondern ausgesprochen rot bis rötlich. Man kann diesen durch das Filterpapier bewirkten Farbwechsel sehr deutlich erkennen, wenn man in einer Eprouvette eine verdünnte Hydrazinsulfat- oder -chloridlösung mit salzsaurer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd vereinigt und von der gelben Lösung einen Tropfen auf Filterpapier bringt oder in die gelbe Lösung einen Streifen Filterpapier eintaucht. Es scheint demnach, daß eine Adsorption des chinoiden Kations (III) am Filterpapier mit dem Farbwechsel Gelb → Rot im Zusammenhange steht. Diese Adsorption ist weitgehend irreversibel, da der durch die gelbe Lösung erzeugte rote Fleck bzw. die rote Zone des kapillaren Anstieges im Filterpapier bei Baden in verdünnter Säure nicht oder nur sehr wenig vom Filterpapier weggelöst wird. Überraschenderweise ist die Adsorption nicht nur mit einer Farbvertiefung, sondern auch mit dem Auftreten einer charakteristischen Fluoreszenz verbunden. Während saure, das Kation (III) enthaltende Lösungen nicht fluoreszieren, zeigt ein Tüpfelfleck oder die Zone des kapillaren Anstieges solcher Lösungen am Filterpapier eine intensive, rote bis lachsfarbige Fluoreszenz, die durch Ammoniak in eine blaugrüne Fluoreszenz übergeht. Die blaugrüne Fluoreszenz stammt wahrscheinlich von einem Adsorbat des Aldazins (II); bei Behandlung mit Säure erscheint die rote Fluoreszenz wieder. Bei Durchführung einer Tüpfelreaktion auf Filterpapier sind durch die rote Fluoreszenz noch sehr kleine Mengen von (III) nachweisbar, die im Tageslicht durch die Ionenfarbe nicht erkennbar sind. Das Filterpapier fungiert hier quasi als aktiver Reaktionspartner, ein Effekt, auf den *Pavelka*[5] im Zusammenhang mit Betrachtungen über Grenzflächenreaktionen zuerst aufmerksam gemacht hat. Gemäß der Konstitution des chinoiden Kations (III) kann für dessen Fixierung an saure Bestandteile des Filterpapiers entweder eine Austausch- oder Additionsadsorption in Frage kommen[6]. Wir hoffen, darüber an anderer Stelle berichten zu können.

Der Nachweis von Hydrazin durch die Bildung von löslichen Salzen des p-Dimethylaminobenzaldazins und deren fluoreszierende

Adsorbate an Filterpapier ist in der anorganischen Tüpfelanalyse spezifisch. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin, das gleichfalls mit dem Aldehyd kondensiert (Bildung von löslichem Oxim), ist ein entsprechender Überschuß des Reagens zu verwenden. Die unten angeführte Erfassungsgrenze bleibt dann neben der 10000fachen Menge Hydroxylamin erhalten.

Arbeitsweise: In einer Mikroeprouvette wird ein Tropfen der Probelösung und ein Tropfen Reagenslösung vereinigt, und die Mischung auf Filterpapier* gebracht. Der so erhaltene Tüpfelfleck wird nach Baden in verdünnter Salzsäure im UV.-Licht betrachtet. Bei Anwesenheit von Hydrazin fluoresziert der Tüpfelfleck lachsfarbig. Baden in ververdünntem Ammoniak bewirkt eine blaugrüne Fluoreszenz des Tüpfelfleckes, die bei nicht allzu geringen Mengen Hydrazin deutlich merkbar ist. Sollen Spuren Hydrazin nachgewiesen werden, so empfiehlt sich die Ausführung einer Blindprobe.

Erfassungsgrenze: 0,001 γ Hydrazin.

Grenzkonzentration: 1 : 50000000.

Reagenzien:

1. p-Dimethylaminobenzaldehydlösung: 0,4 g Aldehyd werden in 20 ml Alkohol gelöst und mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert. (Soll Hydrazin in sehr konzentrierten Lösungen von Hydroxylaminsalzen nachgewiesen werden, so sind Lösungen von 4 g statt 0,4 g Aldehyd zu bereiten.)
2. Verdünnte Salzsäure (1 : 250).
3. Ammoniak (1 : 10).

Über die Anwendung der in Notiz (I) und (II) beschriebenen Hydrazinnachweise zum Nachweis von Carbonsäurehydraziden wird an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Die farbigen wasserlöslichen Salze des p-Dimethylaminobenzaldazins bzw. deren chinoide Kationen werden von Filterpapier praktisch irreversibel adsorbiert. Mit der Adsorption ist eine Farbvertiefung im Tageslicht und eine rot- bis lachsfarbige Fluoreszenz im UV.-Licht verbunden. Diese Effekte ermöglichen einen Tüpfelnachweis von Hydrazin. Der Nachweis ist spezifisch und gelingt noch bei einer Verdünnung von 1 : 50000000.

* Wir verwenden bei unseren Versuchen Schleicher & Schuell 589 Filterpapier, und Hanovia Inspectolite Quarzlampe.

Summary.

The colored water-soluble salts of p-dimethylaminobenzaldazine or its quinoidal cations are adsorbed practically irreversibly by filter paper. The adsorption is accompanied by a deepening in color in daylight and a red- to salmon fluorescence in ultraviolet light. These effects make possible a spot test for hydrazine. The test is specific and succeeds even at a dilution of 1:50000000.

Résumé.

Les sels colorés, solubles dans l'eau de la p-diméthylaminobenzaldazine ou de leurs cations quinoïdes sont adsorbés de façon pratiquement irréversible par le papier-filtre. A l'adsorption sont liés un assombrissement à la lumière du jour et une fluorescence rouge à rose saumon en lumière ultraviolette. Ces effets rendent possible une recherche de l'hydrazine à la touche. Cette recherche est spécifique et se produit encore à une dilution de 1:50000000.

Literatur.

[1] *F. Feigl* und *W. A. Mannheimer*, Mikrochem. **40**, 50 (1952).
[2] *F. Feigl*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 474 (1938).
[3] *G. Knoepfer*, Mh. Chem. **30**, 31 (1909).
[4] *M. Pesez* und *A. Petit*, Bull. soc. chim. France, **1947**, p. 122.
[5] *F. Pavelka*, Mikrochem. **23**, 202 (1937).
[6] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, S. 530. New York: Academic Press, Inc. 1949.

Istituto Superiore di Sanità, Roma.

Selektive Bestimmung verschiedener Stickstoff-Formen mit der Mikro-Kjeldahl-Methode.

(3. Mitteilung.)

Von

Margherita Marzadro.

(Eingelangt am 30. Dezember 1952.)

In zwei früheren Mitteilungen[1] habe ich eine selektive Bestimmungsmethode verschiedener Stickstoff-Formen heterocyclischer Stickstoffverbindungen veröffentlicht, die darauf beruht, daß einige Ringsysteme der Schwefelsäureeinwirkung Widerstand entgegensetzen. In dieser Mitteilung werden Beobachtungen über das Verhalten zahlreicher weiterer heterocyclischer Stickstoffverbindungen hinzugefügt: so der Ringsysteme des Acridins, Pyrrols, Indols, Imidazols, Pyrimidins, Purins, Thiazols, Benzothiazans sowie der kondensierten und hydrierten Ringe, die in vielen Alkaloiden (Morphin, Kokain, Atropin usw.) vorkommen.

Die Beobachtung, daß Substanzen, die die Gruppe $>N \cdot CH_3$ enthalten, unregelmäßige (meistens zu tiefe) Werte geben, ließ mich annehmen, daß dies auf die Bildung von Methylamin während des Schwefelsäureangriffes zurückzuführen sei. Dieses ist bekanntlich durch Schwefelsäure schwer angreifbar und wird bei der von mir angewandten kolorimetrischen Methode mit Neßler-Reagens, die nur auf Ammoniak anspricht, nicht erfaßt. Um diese Annahme zu bestätigen, war es nötig nachzuprüfen, ob die Gesamtmenge flüchtiger Basen (Ammoniak und Methylamin) den zu erwartenden Ergebnissen entspricht. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, wird diese Annahme bestätigt*. Man vergleiche z. B. die mit kolorimetrischer Titration des Ammoniaks einerseits, durch direkte Titration der beiden Basen anderseits erhaltenen Ergebnisse bei den Verbindungen Nr. 16, 20, 23, 34, 35.

* Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auf dieser Beobachtung eine Bestimmungsmethode des als Methylimidgruppe im Molekül vorhandenen Stickstoffes beruhen kann. Ich beabsichtige, neue Untersuchungen in dieser Richtung auszuführen.

Tabelle 1*.

	Bruttoformel	% Gesamtstickstoff nach *Dumas-Zimmermann*		% Stickstoff außerhalb des Ringes mit modifiz. *Kjeldahl*-Methode		% Ringstickstoff aus der Differenz	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Acridine							
1. Acridin	$C_{13}H_9N$	7,82	7,93	0	0	7,82	7,93
2. Trypaflavin	$C_{14}H_{14}N_3Cl.HCl$	14,19	14,27	9,46	9,47	4,73	4,80
3. Atebrin	$C_{23}H_{30}N_3OCl.2\,H_2O.2\,HCl$	8,26	8,46	5,50	5,65	2,76	2,81
4. 2-Methoxy-6-chlor-9-α-amino-β-oxy-γ-diaethylaminopropyl-acridin-dichlorhydrat	$C_{21}H_{26}O_2N_3Cl.2\,HCl$	9,12	9,10	6,08	6,03	3,04	3,07
Chinoline und Pyridine							
5. 4-Aminochinolin	$C_9H_8N_2$	19,43	19,20	9,71	9,70	9,71	9,50
6. Methylenäther des 2-phenyl-3-oxymethyl-4-oxychinolins	$C_{17}H_{13}O_2N$	5,32	5,44	0	0	5,32	5,44
7. Amid der 2-Chlorcinchoninsäure	$C_{10}H_7O\,N_2Cl$	13,56	13,65	6,78	8,30 8,31 8,97 8,99		
8. Amid der 2-Chlor-6-nitro-4-chinolincarbonsäure	$C_{10}H_6O_3N_3Cl$	16,70	16,63	11,14	13,45 14,03		
9. β-Oxyaethylamid der 2-Chlor-6-nitrocinchoninsäure	$C_{12}H_{10}O_4N_3Cl$	14,24	13,96	9,48	11,40		
10. 2-Oxypyridin	C_5H_5ON	14,73	14,55	0	9,55 6,25 4,80 2,72		

* Die Substanzen Nr. 6, 7, 8, 9, 19 und 22 bis 26 sowie 36 bis 40 sind mir von *A. Ballio*, *G. Bargellini*, *R. Fusco*, *L. Monti*, *A. Oliverio*, *G. Palazzo* zur Verfügung gestellt worden, denen ich freundlichst danke.

Tabelle 2.

	Bruttoformel	% Gesamtstickstoff nach *Dumas-Zimmermann*		% Stickstoff mit modifizierter *Kjeldahl*-Methode (kolorimetrisch)		% Stickstoff mit modifizierter *Kjeldahl*-Methode (titrimetrisch)	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Verbindungen mit kondensierten und hydrierten Ringen							
11. Atropin	$C_{17}H_{23}O_3N$	4,84	5,04	4,84	0	4,84	0,5
12. Kokain-chlorhydrat	$C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$	4,12	4,19	4,12	0		
13. Scopolamin-chlorhydrat	$C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$	3,73	3,89	3,73	0,4		
14. Morphin-chlorhydrat	$C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot 3\,H_2O$	3,73	3,61	3,73	0,5		
15. Codein	$C_{18}H_{21}O_3N$	4,68	4,78	4,68	0,9	4,68	2,0
16. Apomorphin-chlorhydrat	$C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$	4,61	4,54	4,61	1,68 2,65 2,68 1,50	4,61	3,28
17. Arecolin-chlorhydrat	$C_8H_{13}O_2N \cdot HCl$	7,31	7,52	0	0	0	0,6
Pyrrole							
18. Pyrrol	C_4H_5N	20,88	21,05	20,88	20,73		
19. N-Phenylpyrrol	$C_{10}H_9N$	9,78	9,91	9,78	9,54		
20. N-Methylpyrrol	C_5H_7N	17,27	17,43	17,27	5,92 5,73 6,19 6,29	17,27	17,28

Tabelle 3.

	Bruttoformel	% Gesamtstickstoff nach *Dumas-Zimmermann*		% Stickstoff mit modifizierter *Kjeldahl*-Methode (kolorimetrisch)	
		ber.	gef.	ber.	gef.
Indole					
21. Indol	C_8H_7N	11,96	12,26	11,96	11,91
22. Benzyloxindol	$C_{15}H_{13}ON$	6,27	6,22	6,27	6,23
23. β-Dimethylaminomethylindol	$C_{11}H_{14}N_2$	16,08	16,29	16,08	8,87*
24. 3-Methyloxindol	C_9H_9ON	9,52	9,46	9,52	9,34
Imidazole					
25. Histidin-chlorhydrat	$C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$	20,05	20,16	20,05	20,10
26. 2-Dimethylbenzimidazol	$C_8H_8N_2$	21,20	21,05	21,20	20,80
Pyrimidine					
27. Phenylaethylbarbitursäure	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	12,06	12,35	12,06	12,16
28. Diaethyl-barbitursäure	$C_8H_{12}O_3N_2$	15,21	14,93	15,21	15,28
29. 2-Mercapto-4,5-diphenylpyrimidin	$C_{16}H_{12}N_2S$	10,60	10,69	10,60	10,45
30. Vitamin B_1	$C_{12}H_{17}ON_4SCl \cdot HCl$	16,61	16,31	16,61	16,25

* Der Wert 8,87 bezieht sich auf den Ringstickstoff, dessen berechneter Wert 8,04 ist. Das Methylamin der Seitenkette wird fast zur Gänze als solches abgespalten und gibt nur in kleinsten Mengen Ammoniak. Durch die kolorimetrische Titration werden daher, abgesehen vom Ringstickstoff, nur diese kleinsten Mengen bestimmt.

Tabelle 4.

	Bruttoformel	% Gesamtstickstoff nach *Dumas-Zimmermann*		% Gesamtstickstoff mit modifizierter *Kjeldahl*-Methode (kolorimetrisch)		% Gesamtstickstoff mit modifizierter *Kjeldahl*-Methode (titrimetrisch)	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Purine							
31. Dioxypurin	$C_5H_4O_2N_4$	36,84	37,09	36,84	36,75		
32. Trioxypurin	$C_5H_4O_3N_4$	33,33	33,41	33,33	33,40		
33. 6-Aminopurin	$C_5H_5N_5$	51,85	51,69	51,85	51,79		
34. 1,3,7-Trimethylxanthin	$C_8H_{10}O_2N_4$	28,85	28,80	14,43*	15,77 14,16 14,15 15,49	28,85	28,92
35. 3,7-Dimethylxanthin	$C_7H_8O_2N_4$	31,11	30,88	15,56*	15,45	31,11	30,89
Thiazole							
36. 2-p-Methoxyphenylamino-benzothiazol	$C_{14}H_{12}ON_2S$	10,94	11,07	10,94	11,01		
37. 6-Nitro-2-p-phenylamino-benzothiazol	$C_{13}H_9O_2N_3S$	15,50	15,42	15,50	15,80		
Benzothiazane							
38. Benzothiazan	C_8H_9NS	9,28	9,25	9,28	9,05		
39. 7-Aminobenzothiazan	$C_8H_8N_2SO$	15,55	15,42	15,55	15,66		
40. Phenylbenzothiazan	$C_{14}H_{13}NS$	6,16	6,23	6,16	6,11		

* Für zwei Moleküle Ammoniak pro Molekül Substanz berechneter Wert.

Im Zusammenhang damit möchte ich auf eine interessante Beobachtung hinweisen. Es ist bekannt[2], daß bei der Einwirkung von Chlor auf Kaffein das Halogen gleichzeitig in Stellung 8 und in die Methylgruppe bei 7 eintritt, wodurch eine Substanz gebildet wird, die beim Kochen mit Wasser Formaldehyd und Chlorwasserstoff abspaltet und 8-Chlortheophyllin liefert[3]. Es war daher logisch zu vermuten, daß auch durch Schwefelsäureeinwirkung die Methylgruppe in Stellung 7 des Kaffeins oxydiert würde und daß dadurch nur zwei der vier Stickstoffatome in Form von Methylamin auftreten würden, die übrigen zwei hingegen als Ammoniak. Tatsächlich haben die Untersuchungen gezeigt, daß Kaffein praktisch die eine Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak, die andere als Methylamin abspaltet.

Zur Bekräftigung dieser Annahme habe ich auch das Verhalten von Theobromin beim Kjeldahl-Aufschluß untersucht. Da Theobromin nur zwei Methylgruppen in Stellung 3 und 7 aufweist, liegt die Annahme nahe, es werde analog wie Kaffein bei 7 entmethyliert, wobei ein Viertel des Stickstoffes (mit der Methylgruppe in Stellung 3) Methylamin und drei Viertel Ammoniak bilden sollten. Hingegen haben die Untersuchungen gezeigt, daß auch beim Theobromin der Stickstoff zu gleichen Teilen in beiden Formen auftritt.

Eine Deutung dieser scheinbar unerklärlichen Tatsache könnte man meiner Ansicht nach darin finden, daß sich Theobromin bei der Einwirkung von Chlor wesentlich anders verhält als Kaffein. *Biltz* und Mitarbeiter[4] fanden tatsächlich, daß bei zahlreichen und oft komplizierten Reaktionen die beiden in Stellung 3 und 7 gebundenen Methylgruppen unverändert bleiben. Es scheint daher möglich anzunehmen, daß diese Methylgruppen auch bei Schwefelsäureeinwirkung nicht abgespalten, sondern als Methylamin bestimmt werden. Ob und inwieweit diese Schlußfolgerungen korrekt sind, könnte durch eine ausführlichere Untersuchung anderer methylierter Purinbasen ermittelt werden.

Was die Resistenz der verschiedenen Ringsysteme gegenüber Schwefelsäure anlangt, habe ich beobachtet, daß die in dieser Mitteilung in Betracht gezogenen einfachen oder kondensierten Ringsysteme mit Ausnahme der Acridinreihe, die wie die Chinolin- und Pyridinreihe resistent ist, leicht angegriffen werden.

Eine Mittelstellung nehmen die kondensierten und hydrierten Ringsysteme der Alkaloide, wie Atropin, Kokain, Morphin usw. ein. In diesem Falle beobachtet man nur einen teilweisen Abbau unter Bildung von Methylamin. Es ist anzunehmen, daß diese Substanzen bei Schwefelsäureeinwirkung größtenteils unter Bildung stabiler und nicht flüchtiger Pyridin- und Chinolinderivate zerfallen*.

* An dieser Stelle möchte ich über einige neue Versuche betreffend das Verhalten von Spartein beim Kjeldahlaufschluß berichten. Wie ich schon in

Im Nachtrag zur früheren Mitteilung über den Einfluß verschiedener Gruppen auf die Resistenz des Chinolin- und Pyridinringes habe ich einige Versuche mit in Stellung 2 chlorierten Chinolinderivaten und mit 2-Oxypyridin gemacht. Die schon erwähnten Beobachtungen, daß das Chlor in Stellung 2 den stickstoffhaltigen Ring teilweise angreifbar macht, wurden bestätigt. Ähnliches, aber in geringerem Maße, trifft für die Hydroxylgruppe zu; man erhält tatsächlich keine reproduzierbaren Werte, sondern diese hängen vielfach von den experimentellen Bedingungen ab. Zur Bestätigung der in den früheren Mitteilungen gemachten Annahme habe ich festgestellt, daß Hydroxyl- und Aminogruppen in Stellung 4 die Resistenz des Chinolinringes nicht vermindern.

Im Gang befindliche Untersuchungen haben gezeigt, daß auch der 1,2,4-Triazinring leicht von Schwefelsäure angegriffen wird. Die Ergebnisse dieser Versuche, bei denen die Ursachen der unregelmäßigen Werte des Thiosemicarbazins und vieler seiner cyclischen und aliphatischen Derivate untersucht werden, sollen gelegentlich veröffentlicht werden.

Herrn Professor *Raffaello Fusco* sei für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge mein bester Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Die früher beschriebene Methode zur Bestimmung des Ring- und Seitenketten-Stickstoffes wird auf eine weitere Anzahl heterocyclischer Verbindungen angewandt. Es wurde festgestellt, daß Acridin bei der Veraschung mit Schwefelsäure nicht zerstört wird, während die Ringe des Pyrrols, Indols, Imidazols, Pyrimidins, Purins, Thiazols, Benzothiazans und Triazins vollkommen zerstört werden.

Das Verhalten der an Stickstoff gebundenen Methylgruppe, die fast zur Gänze Methylamin gibt, wird hervorgehoben.

Summary.

The method previously described for determining the ring- and side chain nitrogen is applied to a further number of heterocyclic compounds. It has been shown that acridine is not destroyed on ashing with sulfuric acid, whereas the rings of pyrrole, indole, imidazole, pyrimidine, purine, thiazole, benzothiazine, and triazine are completely destroyed.

The behavior of the methyl group attached to nitrogen, which yields methyl amine almost entirely, is stressed.

einer früheren Mitteilung erwähnte, wird bei der Veraschung mit Schwefelsäure eine Hälfte des Sparteins zu Ammoniak, die andere teilweise zu Pyridin und größtenteils zu nicht flüchtigen Produkten, jedoch nicht zu Nicotinsäure abgebaut. Es könnte sich um Pyridinsulfosäuren handeln. Dieses Ergebnis bestätigt wesentlich den Abbauvorgang des Sparteins.

Résumé.

La méthode décrite précédemment pour le dosage de l'azote nucléaire ou en chaine latérale est appliquée à une autre série de composés hétérocycliques. On a établi que l'acridine ne se détruit pas par carbonisation avec l'acide sulfurique tandis que le noyau du pyrrole, de l'indole, de l'imidazole, de la pyrimidine, de la purine, du thiazole, du benzothiazane et de la triazine se désintègrent parfaitement.

On met en évidence le comportement du méthyle lié à l'azote qui donne intégralement et rapidement de la méthylamine.

Literatur.

[1] *M. Marzadro*, Mikrochem. **36/37**, 671 (1951); **38**, 372 (1951).

[2] *Boehringer* und Söhne, DRP. 153.122 v. 20. Mai 1903, Chem. Zbl. **1904**, II, 626.

[3] *E. Fischer* und *F. Ach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 423 (1906).

[4] *H. Biltz* und *E. Topp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1524 (1911); *H. Biltz* und *P. Damm*, Ann. Chem. **406**, 22 59 (1914).

Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Eine neue Apparatur zur gravimetrischen Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle*.

Von

Egon Stahl.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Januar 1953.)

Im Verlauf einer größeren pflanzenphysiologischen Arbeit war es von ausschlaggebender Bedeutung, eine Apparatur zur Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle zu finden, die eine Weiteruntersuchung** des gewonnenen Öles zuließ. Das Modell sollte ferner für Reihenuntersuchungen geeignet sein. Die Erprobung der in Frage kommenden Apparaturen (*Clevenger*[1], *Tusting-Cocking-Middleton*[2], *Moritz*[3] und *Unger*[4]) zeigte, daß der bei größeren Ölmengen, etwa im Bereich von 100 bis 1000 mg, gangbare Weg einer volumetrischen Messung im Bereich zwischen 0,5 und 20 mg zu keinen brauchbaren Ergebnissen führt. Die Ursache ist einmal in den physikalischen Eigenschaften der ätherischen Öle selbst, zum anderen in den Apparaturen und Methoden zu suchen. Bald stand fest, daß die volumetrische Methode hier nicht zum Ziele führt; es blieb nur die weniger bequeme gravimetrische Erfassung. Die Hauptschwierigkeit lag darin, die wenigen Milligramme Öl quantitativ und wasserfrei zur Wägung zu bringen. Hierzu wurde das übergehende Öl in 0,5 ml Pentan aufgefangen, diese Mischung in ein Mikrokölbchen abgelassen, das Pentan verdampft und der Rückstand gewogen.

Die hierzu erforderlichen Manipulationen waren erst nach Einbau eines Spezial-Dreiweghahnes und nach Ausarbeitung einer entsprechenden Methode möglich. Das Kapillarsystem [Meßkapillare (*f*) — Olive (*g*) —

* Ein Vorläufer dieses inzwischen weiterentwickelten Modells wurde im Rahmen einer Untersuchung über den „Einfluß der Destillationsdauer und der Wasserstoffionenkonzentration auf die Ausbeute an Azulen und ätherischem Öl bei der Schafgarbe (*Achillea Millefolium* L.)“[12] veröffentlicht.

** Bestimmung von Gehalt, Brechungsindex, Dichte usw.

Hahn (h) — Rücklauf mit Füllstutzen (l)] ist als Kernstück der Apparatur (Abb. 1) anzusehen und wird der Kürze halber als „Karlsruher System" bezeichnet. Es läßt sich luftblasenfrei füllen und ermöglicht durch die zusätzliche 1-ml-Graduierung des Druckausgleichrohres (e) die Festlegung der Destillationsgeschwindigkeit, ferner eine zusätzliche volumetrische Bestimmung, das Heben und Senken der Ölsäule und vor allem das wasserfreie Ablassen kleinster, in Pentan gelöster Ölmengen für die gravimetrische Bestimmung.

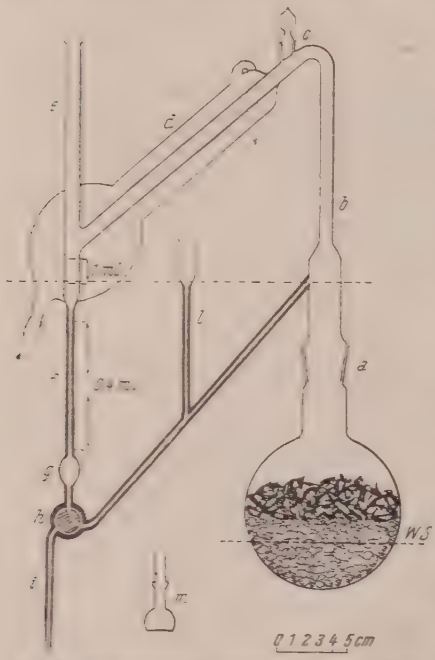


Abb. 1. Die verbesserte „Karlsruher" Apparatur. Der Kolben ist für eine „Dampfdestillation" beschickt. a Normalschliff 29, b Steigrohr, c Spülstutzen, f Kühler, e Druckausgleichrohr mit Graduierung „Trauzrohr", l Meßkapillare mit 1/200-Teilung, g Olive, h Dreiweghahn, i Ablaßrohr, l Füllstutzen, m Mikrokölbchen, WS Wasserspiegel im Kolben.

Die Vorteile dieses Systems legen unter Umständen den Gedanken nahe, es in die Äther.-Öl-Bestimmungsapparaturen der amerikanischen[5] und britischen[6] Pharmakopoe sowie in die *Moritz*-Apparatur[3] und andere Modelle[4, 7, 8] einzubauen.

Die Mängel im Kühlsystem wurden durch entsprechende Kühlerführung weitgehend beseitigt und damit auch für die erforderliche Kühlung des vorgelegten Pentans gesorgt. Einen Spülstutzen (c) anzubringen, erwies sich als unbedingt notwendig.

Die einwandfreie glastechnische Herstellung der Apparatur ist von ausschlaggebender Bedeutung für ihr exaktes Arbeiten. Im Zuge weiterer glastechnischer Verbesserungen konnte durch geeignete Maßnahmen eine spannungsfreie Herstellung auch ohne Ausgleichspirale ermöglicht werden. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, den Einfüllstutzen etwa in die Mitte der schrägen Rücklaufkapillare zu versetzen. Der Dreiweghahn muß nach einem besonderen Verfahren angefertigt, mit Feineinstellung versehen und nach Art eines Hochvakuumhahnes eingeschliffen sein*. Als Gleitmittel ist unter Umständen Pflanzenschleim oder ähnliches (Tylose, Speichel usw.) zu verwenden, kein Fett!

* Der Einbau dieses Spezial-Dreiweghahnes in Scheidetrichter für quantitative mikrochemische Arbeiten ist vorteilhaft: an Stelle der Olive kommt die Scheidetrichterkugel und statt der Rücklaufkapillare wird ein kleiner Spültrichter angebracht.

Die an diese Apparatur gestellten hohen Anforderungen machen eine eingehende Arbeitsanweisung nötig. Es wurde bewußt auf Festlegung der Destillationszeit, der Destillationsgeschwindigkeit, Drogen- und Wassermenge, Kolbengröße und Abdampfbedingungen verzichtet. Die Einflüsse dieser und weiterer Faktoren sind noch in einer späteren Arbeit zu behandeln.

Arbeitsvorschrift.

Die Apparatur wird mit einer breiten Klammer, die am Kühlmantel angreift, am Stativ befestigt und nach der Beschickung des ebenfalls mit einer Klammer am selben Stativ angebrachten Destillationskolbens auf diesen herabgesenkt. Die Kolbengröße richtet sich nach der Einwaage, der Drogenart, dem Zerkleinerungsgrad, der Wassermenge, der Beheizung und der Art der Destillation („Wasser- oder Dampfdestillation"). Die Beheizung erfolgt mit Bunsenbrenner und Baboblech, im Ölbad oder mittels eines regulierbaren elektrischen Heizmantels.

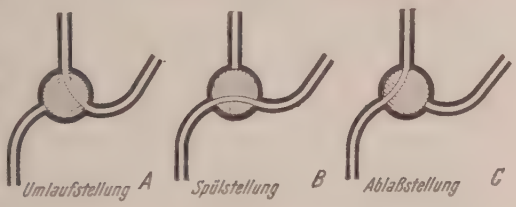


Abb. 2. Der Dreiweghahn.

Zunächst wird das Kapillarsystem mit Wasser gefüllt. Hierzu dreht man den Hahn in „Spülstellung" (Abb. 2 *B*) und füllt durch den Einfüllstutzen *l* solange Wasser ein, bis dieser Teil luftblasenfrei gefüllt ist; ohne die Wasserzufuhr zu unterbrechen, dreht man dann den Hahn entgegen dem Uhrzeigersinn in die Umlaufstellung (Abb. 2 *A*) und füllt so das ganze Kapillarsystem und das Druckausgleichrohr bis zu dem sich von selbst einstellenden Niveau. Nun wird die Kühlung in Gang gesetzt und dann mit einer durch das Druckausgleichrohr *e* eingeführten Pipette 0,5 ml Pentan vorgelegt; die Beheizung kann jetzt in Gang gesetzt und mit der Destillation begonnen werden.

Oft ist eine genaue Festlegung der pro Zeiteinheit übergehenden Dampfmenge erforderlich; dies ist sehr einfach dadurch möglich, daß die pro Minute übergehende Wassermenge gemessen wird. Man stellt hierzu durch vorsichtiges Drehen des Hahnes in Ablaßstellung den Meniskus bis zur Null-Marke der 1-ml-Graduierung, dreht den Hahn in Sperrstellung, stellt die Zeit (Stoppuhr!) fest, die bis zum Erreichen der oberen Marke (1 ml) erforderlich ist, und rechnet auf ml/pro Minute um. Die Destillationsgeschwindigkeit kann durch Regulierung der Heizquelle zwischen 0,5 und 6 ml pro Minute variiert werden.

Nach der vorgesehenen Destillationszeit wird die Heizung entfernt und einige Minuten bis zum Erkalten des Spülstutzens gewartet.

Bei stark gefärbten ätherischen Ölen (wie z. B. Schafgarbenöl, das azulenhaltig ist) ist die Trennungslinie zwischen Öl und Wasser gut sichtbar. Bei farblosen Ölen ist dagegen eine Trennung oft schwierig. Man kann sich in diesem Falle durch folgenden Kunstgriff helfen: Durch den Spülstutzen werden 5 bis 10 Tropfen einer Fluoreszeinlösung (100 mg Fluoreszein gelöst in 100 ml 0,02-n Natronlauge) gegeben und mit etwas Wasser nachgespült. Die Wassersäule zeigt nun starke Grünfluoreszenz. Dann wird der Dreiweghahn im Uhrzeigersinn schnell über Stellung B vorsichtig in Stellung C gedreht, so daß sich die Öl-Pentansäule nur langsam senkt. Befindet sich das Ölgemisch im unteren Teil der Olive (noch nicht in der unteren Kapillare!), so dreht man den Hahn etwas nach links in Sperrstellung und wartet einige Minuten, bis das an den Wänden haftende Wasser abgelaufen ist und sich mit der Hauptwassermenge vereinigt hat. Nun läßt man ganz langsam weiter ab, bis die Öl-Pentanlösung die Rille der Feineinstellung der oberen Hahnbohrung erreicht hat. In diesem Augenblick dreht man den Hahn nach links in Spülstellung *B*; das noch in diesem System befindliche Wasser läuft ab. Die Wasserreste in Hahn und Ablaßrohr werden entfernt, indem man durch den Einfüllstutzen vorsichtig Aceton (das auf keinen Fall in das Steigrohr einfließen darf) und anschließend Pentan gibt. Jetzt kann die Pentan-Öl-Lösung durch Drehen des Hahnes nach rechts (Uhrzeigersinn!) in Stellung *C* in ein Mikrokölbchen *m* abgelassen werden. In dieser Stellung wird nach Ablassen der Öllösung durch das Druckausgleichrohr *e* noch etwas Pentan getropft und damit noch die letzten Ölreste in das Auffangkölbchen gespült. Die nun im Mikrokölbchen befindliche Gesamt-Pentanmenge soll höchstens 2 ml betragen. Zum Schluß wird das vorher genau gewogene Kölbchen zum Abdampfen des Pentans in ein auf 50° C erwärmtes Sandbad gestellt, dies samt dem Kölbchen in einen Vakuumexsiccator (mit Blaugelfüllung) gebracht und solange evakuiert, bis das Pentan entfernt ist*. Dann wird das Vakuum vorsichtig aufgehoben und das Kölbchen mit dem darin befindlichen Öl gewogen.

Die Verwendung der Apparatur setzt eine gewisse manuelle Geschicklichkeit voraus und es ist zweckmäßig, zunächst statt der zu untersuchenden Droge einige mg Reinazulen *(Dragoco)* in den Kolben zu geben und den Destillationsvorgang genau zu beobachten. Man erkennt so am besten, wie zweckmäßig das Einhalten der gegebenen Arbeitsvorschrift ist.

Von verschiedenen Autoren[3,7–11] wurde auf die Vorteile einer reinen Dampfdestillation bei manchen Drogen hingewiesen. Diese läßt sich ohne komplizierte Zwischenstücke auf sehr einfache Weise dadurch bewerkstelligen, daß man vor Beginn der Destillation den Kolben etwa

* Es ist zweckmäßig, durch entsprechende Versuche mit reinem Öl und Pentan die jeweils erforderlichen Abdampfbedingungen vorher festzulegen, da sie nicht bei allen Ölen gleich sind.

zur Hälfte mit gereinigtem Perlkies*, Körnung 3 bis 7 mm, füllt, dann das Wasser zugießt (Wasserspiegel einige Zentimeter unter der Kiesoberfläche = „Siebboden") und zum Schluß die Droge gleichmäßig aufschüttet (s. Kolben, Abb. 1). Diese Art der Beschickung bietet außerdem den Vorteil, daß bei relativ großer „Siebbodenfläche" die Wassermenge sehr stark verringert wird (wichtig wegen der Wasserlöslichkeit mancher ätherischen Öle), ferner, daß in allen Fällen auf ein Ölbad verzichtet werden kann und nicht zuletzt, daß so ein ruhiges (bis 0,5 ml/min) und gleichmäßiges Destillieren auch bei feiner Pulverdroge gewährleistet ist.

Apparatur und Methode haben sich in mehr als 2000 Destillationsstunden bewährt und erwiesen sich für pflanzenphysiologische und ähnliche Versuche als äußerst wertvoll[12]. Sie werden ferner immer mit Erfolg angewandt werden können, wenn es sich darum handelt, *kleinste* Mengen eines in Wasser schwer löslichen, wasserdampfflüchtigen Stoffes, der in Pentan (oder ähnlichem) löslich ist, quantitativ zu erfassen, z. B. in der organischen Mikrochemie, der Toxikologie und vor allem auch der Lebensmittelchemie.

Zusammenfassung.

Eine Apparatur und eine Methode werden beschrieben, die zur gravimetrischen Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle und ähnlicher Stoffe (von etwa 0,5 mg an) dienen. Die Apparatur arbeitet nach dem Prinzip der kontinuierlichen Wasserdampfdestillation mit etwa 0,5 ml Pentan (Kp. 32° C) als Vorlage. Letzteres wird später entfernt und das zurückbleibende Öl gewogen. Eine eingebaute Mikrobürette ermöglicht zusätzlich auch Bestimmungen nach der volumetrischen Methode. Hierdurch vereinigt diese Apparatur den Vorteil einer gravimetrischen Bestimmung (D. A. B. 6) mit dem der kontinuierlichen Destillation und anschließender volumetrischer Messung des ätherischen Öles (U. S. P. XIV und B. P. 1948). Abschließend wird noch auf eine einfache Methode der „reinen Dampfdestillation" von Drogen hingewiesen.

Summary.

An apparatus and method are described which serve for the gravimetric determination of tiny quantities of ethereal oils and similar materials (from about 0.5 mg up). The apparatus works on the principle of continuous steamdistillation with about 0.5 ml pentane (b. p. 32°) as receiver. The latter is removed and the residual oil weighed. A built-in burette makes supplementary determinations by the volumetric method possible. In this way, the apparatus combines the advantage of a gravimetric determination (D. A. B. 6) with that of the continous distillation and attached volumetric measurement of the ethereal oil (U. S. P. XIV and B. P. 1948). Finally, reference is made to a simple method of the "pure steam distillation" of drugs.

* Glaskugeln sind hier ungeeignet und außerdem teuer.

Résumé.

On décrit un appareil et une méthode servant à la détermination gravimétrique de petites quantités (d'environ 0,5 mg) d'huiles essentielles et substances analogues. L'appareil fonctionne d'après le principe de l'entraînement continu à la vapeur avec 0,5 ml de pentane (Eb.: 32° C) comme entraîneur. Celui-ci est ensuite chassé et l'huile restante est pesée. Une microburette installée permet aussi en complément d'effectuer les dosages par la méthode volumétrique. Par conséquent, l'appareil réunit l'avantage d'une gravimétrie (D. A. B. 6) et de la distillation continue avec y compris le dosage volumétrique des huiles essentielles (U. S. P. XIV et B. P. 1948). Enfin, on indique encore une méthode simple pour les drogues par „distillation pure à la vapeur".

Literatur.

[1] *J. F. Clevenger*, J. Amer. Pharmac. Assoc. **17**, 345 (1928).

[2] *T. Tusting Cocking* und *G. Middleton*, Quart. J. Pharmac. **5**, 521 (1932) und **8**, 435 (1935).

[3] *O. Moritz*, Arch. Pharmaz. **276**, 368 (1938); DRP. Nr. 696 342, Kl. 42, Gr. 1302; Apoth.-Ztg. **55**, 507 (1940) und **56**, 379 (1941).

[4] *H. Unger*, Pharmaz. Ztg. **81**, 1400 (1936).

[5] The Pharmacopoeia of the United States of America, XIVth Revision (1950).

[6] The British Pharmacopoeia 1948.

[7] *H. Kaiser* und *W. Lang*, Apoth.-Ztg. **91**, 163 (1951).

[8] *H. Karma*, Medd. norsk farmac. Selsk. (Separatum) **5/6** (1952).

[9] *R. Wasicky* und Mitarbeiter, Pharmaz. Presse **38**, 57 (1933); Pharm. Ztg. **78**, 843 (1933) und Scient. Pharmac. **6**, Nr. 10 (1935).

[10] *L. Kofler* und *G. v. Herrenschwand*, Arch. Pharmaz. **273**, 388 (1935).

[11] *K. Koch*, Apoth.-Ztg. **54**, 310 (1939).

[12] *E. Stahl*, Pharmaz. Ind. **14**, 262 und 305 (1952); Pharmazie **7**, 863 (1952); Arch. Pharmaz. im Druck.

[13] Deutsches Arzneibuch 6. Aufl. (1926) Neudruck 1947.

Aus dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich, und dem Laboratorium der Svenska Metallverken, Västerås, Schweden.

Über die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. II.

Eine neue mikrochemische Bestimmungsmethode für Aluminium in Kupferlegierungen.

Von

F. F. Miller, K. Gedda und H. Malissa*.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Januar 1953.)

Unserem Versuch, eine mikrochemische Bestimmungsmethode für Aluminium auszuarbeiten, lag der Gedanke zu Grunde, das Aluminium unter Vermeidung der elektrolytischen Methode von allen die Bestimmung mit Oxin störenden Elementen abzutrennen und dann durch Fällung mit Oxin und Titration mit Natriumthiosulfat in der gleichen Form, wie es makrochemisch üblich ist, zu bestimmen.

Die ersten Versuche wurden mit Maskierungsmitteln durchgeführt. Nach *J. Flagg*[1] werden nach Zusatz von Weinsäure und Kaliumcyanid weder Eisen noch Kupfer von Oxin gefällt. Auf dieser Basis wurden unter den verschiedensten Bedingungen Bestimmungen durchgeführt, die bei geringen Aluminium-Gehalten jedoch Fehler von 6,2 bis 17,6% ergaben, so daß es unmöglich schien, darauf eine mikrochemische Bestimmungsmethode aufzubauen.

Vor allem das Mangan rief beträchtliche Störungen hervor. Ein- bzw. mehrmaliges Ausschütteln der Probelösung mit Dithizon und Tetrachlorkohlenstoff, nachherige Entfernung des Eisens mit Kaliumrhodanid und darauffolgende Fällung mit Oxin bei verschiedenem p_H (4,2 bis 9) führten ebenfalls zu wenig befriedigenden Ergebnissen.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse[2] veranlaßten uns, diese Substanzen zur quantitativen Abtrennung des Aluminiums aus Legierungen auszuwerten. Dabei zeigte sich, daß die disubstituierten Dithiocarbamate für diesen

* Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

Zweck besonders geeignet sind, da mit deren Hilfe unter geeigneten Bedingungen alle die Bestimmung des Aluminiums als Oxychinolat störenden Elemente quantitativ entfernt werden können. Wir verwendeten dazu sowohl die einfache Fällung und Filtration als auch die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Beiderlei Wege werden den Anforderungen einer technischen Schnellanalyse voll und ganz gerecht.

Extraktionsmethoden.

Unsere Versuche ergaben die vollständige Extrahierbarkeit der Komplexe von Natriumdiäthyldithiocarbamaten folgender Elemente bei p_H 3 bis 5 mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Amylacetat: Silber, Kupfer, Nickel, Tellur, Wismut, Gold, Cadmium, Kobalt, Eisen, Quecksilber, Mangan, Blei, Antimon, Zinn, Selen, Thallium, Vanadium und Zink. Wir haben nun eine auf diesen Erkenntnissen beruhende Methode zur Bestimmung von Aluminium in Kupferlegierungen entwickelt und konnten zeigen, daß bei dieser negativen Selektion selbst bei Ausfällung von 99% der Legierungsbestandteile keine merklichen Aluminiummengen mitgerissen werden. Die Extraktion mit Chloroform, mit Amylacetat oder Tetrachlorkohlenstoff zeigte in ihrer Wirksamkeit keine wesentlichen Unterschiede. Tetrachlorkohlenstoff ist im Gegensatz zu Amylacetat schwerer als die wäßrige Lösung und daher besser zu verwenden, da bei mehrmaligem Ausschütteln die Erneuerung der Extraktionsflüssigkeit einfacher ist. Außerdem ist Tetrachlorkohlenstoff billiger. In den folgenden Tabellen wird Tetrachlorkohlenstoff mit A, Chloroform mit B und Amylacetat mit C bezeichnet.

Zur Ausarbeitung der Methode wurden Standardlösungen bereitet, die je ml 1 mg Legierung enthielten. Diese wurden durch Auflösen von 1 g Legierung in 5 ml Salpetersäure, anschließendes Abrauchen mit Schwefelsäure und Auffüllen auf 1 l bereitet.

Es wurden Legierungen folgender Zusammensetzung verwendet:

Standard I:	Kupfer	81,0 %	Standard II:	Kupfer	55,3%
	Eisen.....	3,2 %		Mangan	6,7%
	Zinn	0,85%		Aluminium..	3,6%
	Nickel.....	1,6 %		Eisen.....	2,1%
	Mangan	3,7 %		Blei.....	0,7%
	Aluminium..	9,1 %		Zinn	0,5%
Standard III:	Kupfer	63,77 %	Standard IV:	National Bureau of	
	Zink	21,88 %		Standards, Washington:	
	Aluminium..	6,22 %		Kupfer	57,39%
	Mangan	4,68 %		Zink	37,97%
	Eisen.....	2,52 %		Mangan	1,29%
	Zinn	0,63 %		Aluminium..	0,97%
	Blei.....	0,21 %		Zinn	0,96%
	Nickel.....	0,046%		Eisen.....	0,82%
	Silicium	0,036%		Nickel.....	0,27%

Durchführung der Bestimmung:

1 ml Probelösung vom p_H 3 bis 4 wird mit 3 ml einer wäßrigen 5%igen Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung versetzt und mit 3 ml Extraktionsmittel (A, B bzw. C) ausgeschüttelt. Das Ausschütteln wird noch zweimal wiederholt. Die wäßrige Lösung, die das gesamte Aluminium enthält, wird mit 3-n Salzsäure tropfenweise (meist genügen 2 Tropfen) bis zum p_H 5 versetzt. 1 Tropfen Methylrot wird als Indikator angewendet (gelb bis rot). Die Probe wird solange in einem Wasserbad von 80° C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Carbamat wird bei der Erwärmung zerstört.

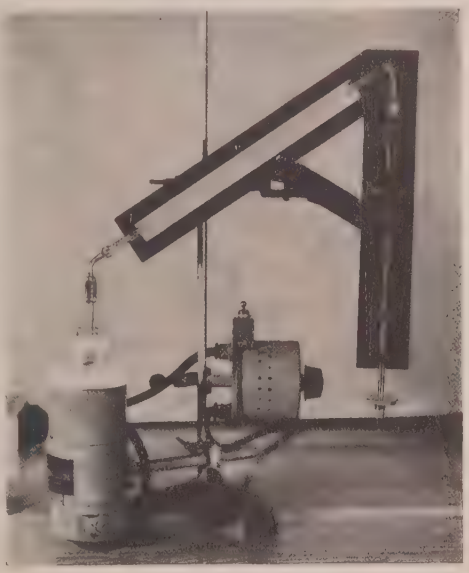


Abb. 1.

Wenn die Lösung vollkommen klar und schwach gelbgrün gefärbt ist, werden 0,2 ml Oxinlösung unter Umrühren zugesetzt. Die Filtration darf erst durchgeführt werden, bis sich der Niederschlag zusammengeballt und abgesetzt hat und die überstehende Lösung vollkommen klar ist.

Die warme Lösung wird mit Hilfe einer Filterglocke und eines Porzellan-Filterstäbchens B-2 filtriert[4]. Der Niederschlag, das Becherglas und das Filterstäbchen werden sorgfältig mit zirka 4 ml 1%iger heißer Ammoniumacetatlösung gewaschen. Dann wird in 2 ml heißer 3-n Salzsäure gelöst.

Zur vollständigen Lösung der Fällung wird das Becherglas kurze Zeit in das Wasserbad eingesetzt oder am Heizblock vorsichtig erwärmt. Die Lösung wird mit Hilfe eines Filterstäbchens quantitativ in ein 6-ml-Becherglas übergeführt; man wäscht mit zirka 2 ml warmem Wasser nach.

Die so erhaltene Probelösung wird mit 1 ml 20%iger Kaliumbromidlösung versetzt; man legt ein Magnetrührstäbchen ein und befestigt den Becher in dem Rührbehälter. Dann setzt man 0,5 ml 0,1-n Kaliumbromatlösung zu und läßt die Probe 2 Minuten bedeckt unter Rühren stehen. Unmittelbar darauf werden 0,2 ml 50%ige Kaliumjodidlösung zugesetzt und mit 0,1-n Natriumthiosulfatlösung titriert. Kurz vor dem Umschlagspunkt (die braune Jodfärbung ist hier sehr schwach) werden

0,2 ml einer 0,5%igen Stärkelösung hinzugefügt und die Titration fortgesetzt, bis die Lösung wieder klar gelb gefärbt ist.

Die Titration wurde mit einer in Abb. 1 gezeigten Einrichtung durchgeführt, deren wichtigster Teil eine Mikrobürette nach *Gorbach*[3] ist. Im Gehäuse *G* befindet sich auf einer mit einem regulierbaren, schwachen Elektromotor verbundenen Achse der kleine Magnet; auf das Gehäuse stellt man das Mikrobecherglas bzw. Spitzröhrchen. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die Bürettenspitze bei der Titration 2 bis 3 mm in die zu titrierende Lösung eintaucht. Die Rührstäbchen bestehen aus einem in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Eisendrahtstückchen (z. B. 3 bis 6 mm eines Büroklammerdrahtes).

1 ml 0,1-n Kaliumbromatlösung entspricht theoretisch 0.2248 mg Aluminium. Der Faktor wird gegen eine Standardlegierung bestimmt oder gegen eine Standardlösung, welche 80 μg Aluminium neben zirka 1 mg Kupfer pro Milliliter enthält.

Berechnung:

$$x = \frac{F \cdot (v_1 - v_2)}{10\,a}$$

a = mg Probe, F = Faktor,
v_1 = μl 0,1-n Kaliumbromatlösung = 500, x = % Aluminium.
v_2 = μl 0,1-n Natriumthiosulfatlösung,

Nach dieser Methode wurden für die oben angeführten Kupferlegierungen folgende Aluminiumwerte gefunden:

Tabelle 1. Standard I: mit 9,1% Aluminium.

	Extraktionsmittel	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler
1	A	9,1	0,0	0,0
2		9,0	— 0,1	— 1,0
3		9,2	+ 0,1	+ 1,0
4		9,2	+ 0,1	+ 1,0
5		9,1	0,0	0,0
6		9,0	— 0,1	— 1,0
7		9,1	0,0	0,0
8		9,2	+ 0,1	+ 1,0
	Mittelwert...	9,1		max: ± 1,0
9	B	9,1	0,0	0,0
10		9,2	+ 0,1	+ 1,0
11		9,0	— 0,1	— 1,0
12		9,1	0,0	0,0
13		9,1	0,0	0,0
14		9,1	0,0	0,0
15		9,1	0,0	0,0
16		9,0	— 0,1	— 1,0
	Mittelwert...	9,1		max: ± 1,0

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

	Extraktionsmittel	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler
17	C	9,0	— 0,1	— 1,0
18		9,3	+ 0,2	+ 2,0
19		9,1	0,0	0,0
20		9,0	— 0,1	— 1,0
21		9,2	+ 0,1	+ 1,0
22		9,1	0,0	0,0
23		9,0	— 0,1	— 1,0
24		9,2	+ 0,1	+ 1,0
	Mittelwert...	9,1		max: + 2 / − 1

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse können für eine mikrochemische Serienbestimmung als befriedigend angesehen werden und zeigen, daß die Verwendung der verschiedenen Extraktionsmittel praktisch keinen Einfluß auf den jeweiligen Mittelwert hat: wohl aber verursacht Amylacetat die größten Schwankungen.

Tabelle 2 bringt die Ergebnisse der Bestimmungen des Aluminiumgehaltes der Kupferlegierungen II, III und IV bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel.

Tabelle 2.

Standardlegierung	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler ca.
II	3,7	+ 0,1	+ 3,0
3,6% Al	3,7	+ 0,1	+ 3,0
	3,6	0,0	0,0
	3,6	0,0	0,0
	3,6	0,0	0,0
	3,6	0,0	0,0
	3,7	+ 0,1	+ 3,0
	3,5	— 0,1	— 3,0
	3,7	+ 0,1	+ 3,0
	3,6	0,0	0,0
Mittelwert...	3,6		max: ± 3,0
III	6,28	+ 0,06	+ 1,0
6,22% Al	6,14	— 0,08	— 1,3
	6,38	+ 0,16	+ 2,6
	6,32	+ 0,10	+ 1,6
	6,21	— 0,01	— 0,2
	6,26	+ 0,04	+ 1,0
	6,16	— 0,06	— 1,0
	6,23	+ 0,01	+ 0,2
	6,34	+ 0,12	+ 2,0
	6,29	+ 0,07	+ 1,0
Mittelwert...	6,26		max: + 2,6 / − 1,3

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Standardlegierung	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler ca.
IV	1,02	+ 0,05	+ 5,0
0,97% Al	0,99	+ 0,02	+ 2,0
	1,03	+ 0,06	+ 6,0
	1,00	+ 0,03	+ 3,0
	0,94	— 0,03	— 3,0
	0,99	+ 0,02	+ 2,0
	0,98	+ 0,01	+ 1,0
	1,03	+ 0,06	+ 6,0
	1,02	+ 0,05	+ 5,0
	0,99	+ 0,02	+ 2,0
Mittelwert...	0,99	+ 0,02	max: + 6,0 — 3,0

Trotz der ziffernmäßig hohen Fehlerprozente kann man diese Methode auch bei Aluminiumgehalten von nur 1% noch als brauchbar bezeichnen. Die vom National Bureau of Standards für diese Legierung (Standard IV) ausgegebenen Analysenwerte weisen Abweichungen bis zu 3 Fehlerprozenten auf, obwohl mit Einwaagen von 5 g gearbeitet wurde, während wir bei der hier beschriebenen Methode mit rund 1 mg Einwaage das Auslangen finden.

Abtrennung von Aluminium aus Kupferlegierungen ohne Extraktion.

Da die Extraktion für industrielle Zwecke zweifellos unbequem ist, wurde versucht, auf Grund unserer bereits erwähnten Arbeit[2] eine Methode zur Abtrennung des Aluminiums mittels einfacher mikrochemischer Operationen auszuarbeiten. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Fällungen bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen durchgeführt und spektralanalytisch untersucht. Als günstigster p_H-Bereich zur Ausfällung der in Frage kommenden Elemente ergab sich ein Wasserstoffionenexponent von 4 bis 6. Um den in diesem Bereich bereits möglichen Ausfall von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, wurde mit 20%iger Weinsäurelösung versetzt. Bei größeren Mangangehalten war es notwendig, einen großen Überschuß des Fällungsmittels zu verwenden oder zweimal zu fällen, wobei die erste Fällung in der Hitze, die zweite in der Kälte durchgeführt wurde. Dies kann man umgehen, wenn man nach der Fällung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat eine geringe Menge eines disubstituierten Dithiocarbamates, bei dem als Substituent Piperazin verwendet wird, zusetzt, das die sofortige quantitative Fällung von Mangan bewirkt.

Abb. 2 zeigt eine Spektralaufnahme* sowohl des Niederschlages (II) als auch des Filtrates (I) einer Lösung, die nach den folgenden Angaben bei p_H 5,5 gefällt wurde. Man sieht deutlich, daß alle Metalle außer Aluminium quantitativ im Niederschlag enthalten sind, während Aluminium quantitativ im Filtrat bleibt. Die zur Spektralanalyse verwendete Menge wurde so gewählt, daß 1% Aluminium im Niederschlag deutlich sichtbar sein müßte.

Arbeitsvorschrift:

1 bis 8 mg Probe wird eingewogen, in der geringst möglichen Menge Salpetersäure aufgelöst und mit so viel Wasser versetzt, daß zirka 80 Mikrogramm Aluminium im Milliliter Lösung enthalten sind. Ist genügend Probematerial vorhanden, so ist es besser, um die Fehler der

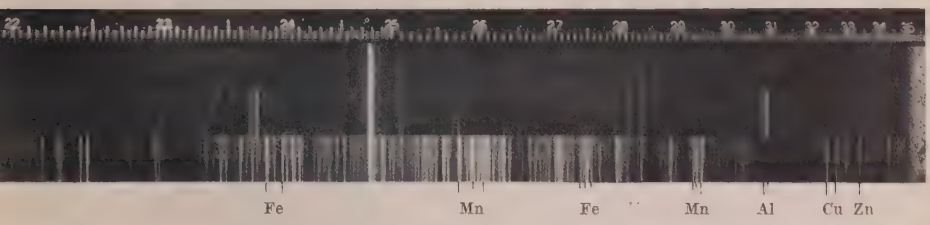


Abb. 2.

Waage sowie die Heterogenität des Materials als Fehlerquelle auszuschließen, 1 g Probe in einem Liter aufzulösen.

1 ml der so erhaltenen Probelösung wird in ein Mikrobecherglas pipettiert, das zirka 12 ml Fassungsraum hat, mit 1 ml 20%iger Ammoniumtartratlösung versetzt und mit Ammoniak 1:2 auf p_H zirka 5 bis 7 gegen einen Tropfen Bromthymolblau als Indikator (gelb nach grünblau) eingestellt. Hierauf wird mit 3 bis 5 ml Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung (5%ig) gefällt. Diese Menge genügt für Einwaagen von maximal 8 mg Legierung. Nachdem sich die Fällung zusammengeballt hat, was man durch Rühren fördert, wird die Lösung mit Hilfe einer Filterglocke und eines mit Filtrierpapier adjustierten Glasfilterstäbchens[4] in ein anderes Mikrobecherglas von zirka 12 ml Fassungsraum übergeführt und 3-n Salzsäure tropfenweise bis zum p_H 5 zugesetzt (meist genügen 2 Tropfen). Als Indikator wird in diesem Fall 1 Tropfen Methylrot angewendet (Umschlag gelb nach rot). Sodann wird die Probe in ein Wasserbad von zirka 80° C gesetzt oder auf dem Universalheizkörperstativ (mit Widerstand 1500 Ohm, 0,1 kW) so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Das überschüssige Carbamat wird bei diesem Vorgang zerstört. Anschließend wird die Oxin-Fällung und Titration, wie auf S. 375 beschrieben, durchgeführt.

* Für die Durchführung der Spektralaufnahme danken wir Herrn Dr. Ing. *F. Pohl.*

Reagenzienbedarf:

5%ige wässerige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat „Merck" p.a.
Ammoniak 1:2 p. a.
Salpetersäure, conc. p. a.
5%ige Oxinlösung: 5 g 8-Oxychinolin unter schwachem Erwärmen in 12 g Eisessig gelöst und mit 83 g warmem dest. Wasser versetzt
20%ige wässerige Kaliumbromidlösung
20%ige wässerige Ammoniumtartratlösung
1%ige Ammoniumacetatlösung
3-n Salzsäure
0,1-n Kaliumbromatlösung
0,1-n Natriumthiosulfatlösung
0,5%ige Stärkelösung
0,1%ige Bromthymolblaulösung
0,1%ige Methylrotlösung
50%ige Kaliumjodidlösung
eventuell Amylacetat bzw. Tetrachlorkohlenstoff

Gerätebedarf:

Mikrobecher, 12 ml Volumen
Spitzröhrchen oder
Mikrobechergläser bis 6 ml Volumen
Glasstäbe (7 cm, 3 mm ⌀)
Nullpunktspipetten, 2,0 ml
Nullpunktspipetten, 1,0 ml
Nullpunktspipetten, 0,5 ml
Nullpunktspipetten, 0,2 ml
Filtrierglocke nach *Gorbach*[1]
Glasfilterstäbchen nach *Gorbach*[4]
Porzellanfilterstäbchen B 2
Mikrospritzflaschen
Universalheizkörperstativ nach *Gorbach*[5]
Filtrierpapier
Pinzette
Mikrobürette nach *Gorbach*[3]
Rühreinrichtung

In Tabelle 3 sind die nach dieser Arbeitsvorschrift erhaltenen Aluminiumwerte wiedergegeben:

Tabelle 3.

Standard Nr.	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler
I	9,1	0,0	0,0
9,1% Al	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
	9,2	+ 0,1	+ 1,0
	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
	9,1	0,0	0,0
Mittelwert...	9,1		max: + 1
II	3,7	+ 0,1	+ 2,6
3,6% Al	3,7	+ 0,1	+ 2,6
	3,6	0,0	0,0
	3,6	0,0	0,0
	3,6	0,0	0,0
	3,8	+ 0,2	+ 5,0
	3,6	0,0	0,0
	3,8	+ 0,2	+ 5,0
	3,7	+ 0,1	+ 2,6
	3,6	0,0	0,0
Mittelwert...	3,7		max: + 5,0

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Standard Nr.	% Aluminium gef.	Differenz d	% Fehler
III	6,18	— 0,04	— 0,6
6,22% Al	6,21	— 0,01	— 0,2
	6,29	+ 0,07	+ 1,1
	6,27	+ 0,05	— 0,9
	6,19	— 0,03	— 0,5
	6,32	+ 0,10	+ 1,5
	6,28	+ 0,06	+ 1,0
	6,34	+ 0,12	+ 2,0
	6,31	+ 0,09	+ 1,5
	6,27	+ 0,05	+ 0,9
Mittelwert ...	6,26		max: + 2,0 — 0,6
IV	1,02	+ 0,05	+ 5,0
0,97% Al	1,08	+ 0,11	+ 11,0
	1,02	+ 0,05	+ 5,0
	1,03	+ 0,06	+ 6,0
	1,01	+ 0,04	+ 4,0
	1,03	+ 0,06	+ 6,0
	0,99	+ 0,02	+ 2,0
	0,98	+ 0,01	+ 1,0
	1,01	+ 0,04	+ 4,0
	1,00	+ 0,03	+ 3,0
Mittelwert ...	1,01		max: + 11,0

Diese Methode ist ebenso gut wie die übliche Makromethode und ihre Anwendung im technischen Laboratorium hat gezeigt, daß sie den Anforderungen für Kupferlegierungen mit 1 bis 10% Al nicht nur vollkommen gerecht wird, sondern auch zu wesentlichen Einsparungen führt.

Tabelle 4 zeigt deutlich das Aufwandverhältnis von mikrochemischer, kolorimetrischer und makrochemischer Arbeitsweise. Diesen Berechnungen wurden stets Doppelanalysen zu Grunde gelegt.

Tabelle 4.

	Makromethode		Kolorimetrie		Mikromethode
Analysenkosten	3,9	:	1,1	:	1,0
Analysenzeit	7,1	:	1,2	:	1,0

Die Verfasser danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Ing. *Georg Gaertner* und Herrn Ziv.-Ing. *E. B. Bergsman* für Interesse und Förderung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Abtrennung des Aluminiums aus Kupferlegierungen auf der Grundlage negativer Selektion mit disubstituierten

Dithiocarbamaten beschrieben. Alle in den üblichen Kupferlegierungen vorkommenden, die Oxintitration störenden Elemente können entweder ausgeschüttelt oder abfiltriert werden. Diese Methode wurde für Kupferlegierungen mit 1 bis 10% Al, 50 bis 82% Cu, 20 bis 40% Zn, 0,8 bis 1% Sn, 0,8 bis 3% Fe, zirka 1,5% Ni, 2 bis 6,7% Mn, 0,21 bis 0,7% Pb und 0,036 bis 0,48% Si erprobt und ermöglicht wesentliche Einsparungen an Zeit und Analysenkosten.

Summary.

A method is described for separating aluminium from copper alloys based on the negative selection with disubstituted dithiocarbamates. All the elements occurring in the usual copper alloys and interfering with the oxine titration, can be either extracted or filtered off. This method was tested on copper alloys with 1–10% Al, 50–82% Cu, 20–40% Zn, 0.8–1% Sn, 0.8–3% Fe, ca. 1.5% Ni, 2–6.7% Mn, 0.21–0.7% Pb and 0.036–0.48% Si. It makes possible considerable savings in time and analysis costs.

Résumé.

On décrit une méthode pour la séparation de l'aluminium des alliages de cuivre sur la base d'une sélection négative avec des dithiocarbamates disubstitués. Tous les éléments qui gênent le titrage à l'oxine dans les alliages de cuivre peuvent ou être séparés par agitation ou par filtration. Cette méthode mise à l'épreuve dans les alliages de cuivre avec 1 à 10% Al, 50—82% Cu, 20—40% Zn, 0,8—1% Sn, 0,8—3% Fe, environ 1,5% Ni, 2—6,7% Mn, 0,21—0,7% Pb et 0,036—0,48% Si permet une économie substantielle de temps et de frais d'analyse.

Literatur.

[1] *J. F. Flagg*, Organic Reagents, New York-London: Interscience Publishers. 1948.

[2] *H. Malissa* und *F. F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1952).

[3] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1943).

[4] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 314 (1943).

[5] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 116 (1943).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen.

III. Mitteilung über Papierchromatographie organischer Säuren[1].

Von

A. Siegel und **K. Schlögl.**

(Eingelangt am 15. Januar 1953.)

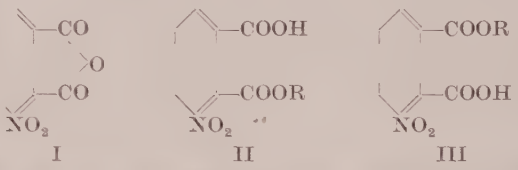
Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen wurde unseres Wissens erst dreimal beschrieben, obwohl zweifellos das Bedürfnis nach Möglichkeiten zur papierchromatographischen Charakterisierung dieser wichtigen Stoffklasse besteht. Der Mangel an geeigneten Methoden dürfte hauptsächlich darin begründet sein, daß Alkohole, die ja wegen ihrer Flüchtigkeit nicht als solche chromatographiert werden können, primär in geeignete Derivate übergeführt werden müssen und die Auswahl an solchen Verbindungen sehr beschränkt ist.

Kariyone, Hashimoto und *Kimura*[2] führten die Alkohole in die Kaliumxanthogenate über und trennten diese, während *Rice, Keller* und *Kirchner*[3] die 3,5-Dinitrobenzoate zur Trennung heranzogen. *Momose* und *Yamada*[4] endlich setzten die Alkohole in Pyridin mit 3,6-Dinitrophthalsäure um und wiesen die Reaktionsprodukte am Papier durch Besprühen mit Natronlauge und Acetessigester nach.

Da es uns gelang[5], den Nachweis von organischen Säuren am Papier mit Hilfe von Umbelliferon als Fluoreszenzindikator gegenüber bisher verwendeten Nachweisreaktionen einfacher und sicherer durchzuführen, lag es nahe, die Alkohole als saure Ester von geeigneten zweibasischen Säuren papierchromatographisch zu identifizieren und zu trennen.

Hierfür schienen in erster Linie die Halbester der 3-Nitrophthalsäure, die 3-Nitrophthalate (NP) geeignet, die durch Umsetzung von Alkoholen mit 3-Nitro-phthalsäure-anhydrid (I) leicht erhältlich sind und als gut kristallisierte Verbindungen zur Charakterisierung von Alkoholen herangezogen werden[6–8]. Tatsächlich waren nun die NP unter den weiter

unten angegebenen Bedingungen gut chromatographierbar und die wichtigsten Alkohole ließen sich auf diese Weise befriedigend trennen (Tabelle 2).



I II III

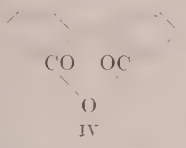
Allerdings besitzen diese Verbindungen einen nicht unerheblichen Nachteil, da ja bei ihrer Bildung aus I und Alkohol die beiden isomeren Ester II und III entstehen können. Es überwiegt aber nach den bisherigen Erfahrungen[6,7] der Ester II bei weitem und kann von dem in geringerer Menge auftretenden Isomeren III durch Umkristallisieren leicht getrennt werden. Als wir aber nun versuchten, geringe Mengen von Alkoholen in anderen nachzuweisen (besonders Methanol in Äthanol) machte dieser Umstand der Isomerenbildung die NP zum Nachweis ungeeignet, da in diesem Fall die Isomeren III miterfaßt wurden, weil ja hier die Mutterlaugen mituntersucht werden mußten. So konnten in den Mutterlaugen der NP von Äthanol und Methanol die Isomeren in deutlicher Menge nachgewiesen werden, deren R_F-Werte tiefer als die der Ester II liegen. Da die Verbindung III des Äthanols praktisch denselben R_F-Wert wie der Ester II von Methanol besitzt, war somit eine Spurenbestimmung von Methanol in Äthanol unmöglich. Beim Methanol besitzt III einen Wert von 0,06 (gegenüber 0,15 für II), während die 3-Nitrophthalsäure unter den angewandten Bedingungen praktisch überhaupt nicht wandert.

Trotz dieser Einschränkung sind aber die NP zweifellos dann zum Nachweis geeignet, wenn es sich nur um die papierchromatographische Bestimmung reiner Alkohole oder etwa eines Gemisches zirka gleicher Mengen Alkohole handelt, deren NP durch Umlösen isomerenfrei erhalten werden können und wo die Mutterlaugen nicht untersucht werden müssen.

Zur Umgehung der genannten Schwierigkeiten mußte also eine symmetrisch gebaute zweibasische Säure gefunden werden, bei der eine Bildung isomerer Halbester ausgeschlossen war. Außerdem sollte diese Säure bzw. ihr Anhydrid als Reagens leicht zugänglich und leicht rein zu erhalten sein. Aus diesem Grund schieden z. B. die 3,6- oder 4,5-Dinitrophthalsäure[9] aus, während auch die Phthalsäure als solche bzw. ihr Anhydrid kaum in Frage kommen, da die Monoalkylphthalate leicht Disproportionierung in Phthalsäure und Dialkylester erleiden.

Wir wählten schließlich das Diphensäureanhydrid IV, das die oben erwähnten Bedingungen gut erfüllt und nach *Graebe* und *Aubin*[10] leicht erhältlich ist. Überdies bieten die in üblicher Weise durch Erhitzen des Anhydrides IV mit Alkoholen erhältlichen Diphenate den Vorteil, daß

sie destillierbar sind; allerdings zeigen sie nur sehr geringe Kristallisationsfreudigkeit, was aber für den hier vorliegenden Zweck ohne Bedeutung ist.



IV

Mit Hilfe dieser Diphenate gelang nun auch außer dem Nachweis reiner Alkohole und deren Trennung im Gemisch die Bestimmung von Methanol in Äthanol bis 0,5% sowie die Auftrennung eines technischen Fuselöles in seine Fraktionen.

Darstellung der 3-Nitrophthalate und Diphenate.

Zur Darstellung der NP wurden je etwa 0.4 g Anhydrid I mit 0.2 bis 0.3 ml Alkohol oder Alkohol-Gemisch in Röhrchen eingeschmolzen und 30 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Röhrcheninhalt wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Sodalösung zweimal durchgeschüttelt und aus der Sodalösung die NP mit Salzsäure gefällt.

Die Diphenate stellten wir durch 2-stündiges Erhitzen der genannten Mengen Anhydrid IV und Alkohol in geeigneten zugeschmolzenen Kugelrohren dar, die nach dem Öffnen sofort zur Destillation der Diphenate Verwendung fanden. Diese gingen bei einem Vakuum von 0.003 Torr bei einer Luftbadtemperatur von 175° (Methanol) bis 230° (Phenylpropanol) als zäh-glasige, fast farblose Öle über, die als solche sofort zur Chromatographie verwendet wurden.

Die Aufarbeitung der Diphenate der ungesättigten Alkohole erfolgte nicht durch Destillation, sondern wie bei den NP beschrieben.

Zur Bestimmung von Methanol in Äthanol bzw. der Fuselöle wurden die rohen Umsetzungsprodukte aus IV und den Alkoholen in Aceton gelöst; in einer Reihe von Chromatogrammen wurde nun die angewandte Menge dieser Lösung solange gesteigert, bis auch die in geringster Menge vorhandenen Alkohole eben am Papier nachweisbar waren.

Lösungsmittelgemisch.

Obwohl wir besonders zur Trennung der Diphenate die verschiedensten Gemische erprobten, erwies sich das in der I. Mitteilung[5] verwendete Gemisch, Isoamylalkohol-konz. Ammoniak-Wasser (30:15:5), als am besten geeignet. Es ist nur zu beachten, daß bei längerer Einwirkung auf die Chromatogramme, beginnend bei zirka 40 Stunden, sehr deutlich aber bereits bei 70 Stunden Streifenbildung auftritt und die Flecke ziemlich verwaschen werden. Wir führen dies auf Umsetzung der Ester mit dem stark ammoniakalischen Gemisch (Amidbildung) zurück.

Papier.

Zur Trennung der NP wurde durchwegs Schleicher-Schüll 2043 b (rauhe Sorte) verwendet, das sich gut bewährte.

Die Diphenate geben auf diesem Papier höhere R_F-Werte (Tabelle 1), wodurch die Diphenate der höheren Alkohole in ungünstig hohe R_F-Bereiche fallen; es ist deshalb für die Trennung der Diphenate trotz der längeren Laufzeit SS 2043 b (glatte Sorte) vorzuziehen, da hier die R_F-Werte tiefer und damit günstiger liegen.

Für die Trennung der niederen Alkohole, hauptsächlich Methanol in Äthanol, ist aber SS 2043 b „rauh" besser zu verwenden, da dadurch die erwähnten Zersetzungserscheinungen infolge kürzerer Laufzeit weitgehend vermieden und nötigenfalls auch Durchlaufchromatogramme ausgeführt werden können.

Tabelle 1 zeigt im Vergleich die R_F-Werte der NP und Diphenate von Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Hexanol auf SS 2043 b rauh, glatt und Whatman Nr. 1 und 4 unter Verwendung des oben erwähnten Lösungsmittelgemisches.

Tabelle 1.

Alkohol	3-Nitrophthalate				Diphenate			
	SS 2043 b		Whatman		SS 2043 b		Whatman	
	rauh	glatt	Nr. 1	Nr. 4	rauh	glatt	Nr. 1	Nr. 4
Methanol	0,15	0,11	0,15	0,18	0,29	0,24	0,36	0,40
Äthanol	0,26	0,19	0,28	0,29	0,46	0,37	0,52	0,55
n-Propanol	0,42	0,33	0,44	0,48	0,58	0,48	0,65	0,71
n-Hexanol	0,67	0,55	0,70	0,74	0,75	0,65	0,76	0,85

Es geht daraus hervor, daß sich bei den hier zu trennenden Verbindungen SS 2043 b glatt nicht nur von Whatman Nr. 1, sondern auch von SS 2043 b rauh unterscheidet.

Ausführung der Chromatogramme.

Die Durchführung der Chromatogramme erfolgt in der für die absteigende Form der Papierchromatographie allgemein üblichen Weise. Die Substanzen werden in äthanolischer oder acetonischer Lösung in solchen Mengen aufgebracht, daß pro Komponente etwa 30 bis 50 γ vorliegen. Die Laufzeit beträgt bei dem erwähnten Gemisch für eine Wanderungsstrecke von etwa 30 cm bei SS rauh 18 bis 20 Stunden, bei SS glatt 30 bis 33 Stunden. Anschließend wird wie üblich einige Zeit bei Zimmertemp. und hierauf 15 bis 20 Minuten bei 140 bis 150° zur Zersetzung der Ammoniumsalze getrocknet.

Nachweis am Papier.

Zum Nachweis der Säuren am Papier wurde bisher[1,5] eine 0,025 %ige wässerig-äthanolische Umbelliferonlösung verwendet. Ebenso gut eignet sich als Sprühreagens eine 0,02%ige wässerig-äthanolische (33%iges Äthanol) Lösung von 4-Methyl-Umbelliferon, die wieder mit einigen Tropfen konz. Ammoniak auf ein p_H von 8 bis 9 gebracht wird. 4-Methyl-Umbelliferon bietet gegenüber Umbelliferon den Vorteil der besseren Zugänglichkeit und auch die Fluoreszenz im UV ist etwas intensiver. Das Umschlagsintervall liegt in der gleichen Größenordnung wie beim Umbelliferon, also bei einem p_H von etwa 6,5 bis 7,5, so daß auch hier unter der UV-Lampe die Säuren als beinahe schwarze Flecke auf hellblau leuchtendem Grund erscheinen.

Als recht günstig hat es sich in manchen Fällen, besonders aber beim Nachweis von Spuren in Hauptmengen, erwiesen, nach Anzeichnen der in geringer Menge vorhandenen Substanzen unter der UV-Lampe die großen dunklen Flecke der Hauptmengen durch Beräuchern mit Ammoniak einzuengen. Dadurch lassen sich ihre Schwerpunkte leicht lokalisieren und die R_F-Werte auch von sehr großen Flecken können gut bestimmt werden, bzw. es kann oft ein großer Fleck als aus zwei Substanzen bestehend erkannt werden.

Ergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die R_F-Werte der Nitrophthalate wurden auf SS 2043b „rauh", die der Diphenate auf SS 2043b „glatt" mit dem oben erwähnten Isoamylalkohol-Ammoniak-Gemisch bestimmt. Bei den angeführten Werten handelt es sich um Mittelwerte aus mindestens fünf Bestimmungen, wobei die Einzelwerte Schwankungen um höchstens ± 0,03 aufweisen. Die NP sind im allgemeinen stärkeren Schwankungen unterworfen als die Diphenate.

Die R_X-Werte[1,5] sind bei den NP auf Butanol-1 (Nr. 5), bei den Diphenaten auf Propanol-1 (Nr. 3) bezogen.

Wie zu erwarten, steigen die R_F-Werte homologer Alkohole mit der C-Anzahl ihrer Alkylreste an. Isomere primäre Alkohole sind praktisch nicht trennbar, während sich primäre und sekundäre (z. B. 3 und 4, 5 und 7) als NP gut, kaum aber als Diphenate trennen lassen. Die ungesättigten Alkohole 19 und 20 zeigen gegenüber den gesättigten Analogen 3 und 18 eine deutliche Erniedrigung der R_F-Werte.

Es sind also zur Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen sowohl die 3-Nitrophthalate, als auch die Diphenate geeignet, wobei die eingangs erwähnte Beschränkung bei den NP die Diphenate besonders für den Nachweis geringer Nebenmengen allgemeiner verwendbar

erscheinen läßt. Im Zweifelsfall wird die Verwendung beider Derivate nebeneinander am sichersten zum Ziele führen, nämlich zur eindeutigen Identifizierung eines vorliegenden Alkohols oder Alkoholgemisches.

Tabelle 2. *R_F- und R_X-Werte von 3-Nitrophthalaten und Diphenaten.*

Nr.	Alkohol	3-Nitrophthalate		Diphenate	
		R_F	R_X	R_F	R_X
1	Methanol	0,15	0,27	0,24	0,50
2	Äthanol	0,26	0,47	0,37	0,77
3	Propanol-1	0,42	0,76	0,48	1,00
4	Propanol-2	0,35	0,64	0,47	0,98
5	Butanol-1	0,55	1,00	0,56	1,16
6	2-Methyl-propanol-1	0,53	0,96	0,55	1,14
7	Butanol-2	0,48	0,87	0,54	1,12
8	Pentanol-1	0,64	1,16	0,61	1,27
9	2-Methyl-butanol-1*	0,61	1,11	0,59	1,23
10	3-Methyl-butanol-1	0,63	1,14	0,60	1,25
11	Pentanol-2	0,59	1,08	0,58	1,21
12	Cyclopentanol	0,49	0,89	0,55	1,14
13	Hexanol-1	0,67	1,22	0,65	1,36
14	Cyclohexanol	0,57	1,04	0,62	1,29
15	Heptanol-1	0,70	1,28	0,69	1,44
16	Benzylalkohol	0,50	0,91	0,49	1,02
17	2-Phenyl-äthanol-1	0,52	0,95	0,56	1,16
18	3-Phenyl-propanol-1	0,55	1,00	0,60	1,25
19	Allylalkohol	0,32	0,58	0,41	0,85
20	Zimtalkohol	0,50	0,91	0,53	1,10

Dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* sind wir für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge zu größtem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Zur papierchromatographischen Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen können deren Umsetzungsprodukte mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid bzw. Diphensäureanhydrid herangezogen werden, die als saure Ester am Papier mit Umbelliferon bzw. 4-Methylumbelliferon als Fluoreszenzindikator unter der UV-Lampe gut nachweisbar sind. Als Lösungsmittelgemisch hierfür hat sich Isoamylalkohol-konz. Ammoniak-Wasser (30:15:5) am besten bewährt.

* Für die Überlassung danken wir der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

Mit dieser Methode wurden die R_F-Werte von 20 Alkoholen bestimmt und es gelang auch der Nachweis von Methanol in Äthanol (in Form der Diphenate) bis zu 0,5% Methanol sowie die Auftrennung eines technischen Fuselöles.

Summary.

In the paper chromatographic separation and identification of univalent alcohols, use can be made of their reaction products with 3-nitrophthalic anhydride or diphenic anhydride, which as acid esters are easily detected on paper with umbelliferone or 4-methyl umbelliferone under the ultraviolet lamp. Isoamyl alcohol-conc. ammonia-water (30:15:5) has been found to be the best solvent mixture for this purpose.

This method was used to determine the R_F values of 20 alcohols. It also proved possible to detect methanol in ethanol (in the form of the diphenate) down to 0.5% methanol. A technical fusel oil was also separated.

Résumé.

Pour la séparation chromatographique sur papier et l'identification des mono-alcools, on peut utiliser leurs produits de réaction avec l'anhydride nitro-3 phthalique ou l'anhydride diphénique qui, comme esters-acides sont aisément identifiables sous la lampe à U. V. avec l'ombelliférone ou la méthyl-4 ombelliférone comme indicateurs de fluorescence. Comme mélange solvant pour cela convient le mieux l'ensemble alcool isoamylique-ammoniaque concentrée-eau (30:15:5).

Par cette méthode, on a déterminé les valeurs de R_F pour 20 alcools et on a pu réussir la recherche du méthanol dans l'éthanol (sous forme de diphénate) jusqu'à 0,5% de méthanol, de même que la résolution d'une huile de fusel technique.

Literatur.

[1] II. Mittlg., *K. Schlögl, A. Siegel* und *F. Wessely*, Z. physiol. Chem. **291**, 265 (1952).

[2] *T. Kariyone, Y. Hashimoto* und *M. Kimura*, Nature **168**, 511 (1951).

[3] *R. G. Rice, G. J. Keller* und *J. G. Kirchner*, Analyt. Chemistry **23**, 194 (1951).

[4] *T. Momose* und *A. Yamada*, J. Pharm. Soc. Japan **71**, 980 (1951), ref. in Z. analyt. Chem. **136**, 435 (1952).

[5] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202 (1953).

[6] *B. H. Nicolet* und *J. Sacks*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2348 (1925).

[7] *G. M. Dickinson, L. H. Crosson* und *J. E. Copenhaver*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1094 (1937).

[8] Organic Reagents, Hopkin and Williams, London. 1944. S. 73, 115. *H. T. Openshaw*, Laboratory Manual of Qualitative Organic Analysis, Cambridge 1948, S. 35.

[9] *H. Goldstein* und *J. P. Merminod*, Helv. Chim. Acta **35**, 1476 (1952).

[10] *C. Graebe* und *Ch. Aubin*, Ann. Chem. **247**, 257 (1888).

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Marburg/Lahn.

Ein neuer mikrochemischer Thalliumnachweis.

Von

C. Mahr und **H. Klamberg***.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Januar 1953.)

Der Nachweis kleiner Thalliummengen ist wegen der toxischen Eigenschaften dieses Elementes von erheblichem praktischem Interesse. Wie die große Zahl der schon bekannten und der fortlaufend neu veröffentlichten Verfahren erkennen läßt, befriedigt offenbar keine der bisher benutzten Methoden in jeder Hinsicht.

Gemeinsam mit *H. Ohle*[1] konnte der eine von uns schon vor längerer Zeit zeigen, daß sich das Thallium als Thiocarbamid-Perchlorat, $[Tl(TCA)_4]ClO_4$, (TCA = Thiocarbamid, $SC(NH_2)_2$) quantitativ ausfällen und dadurch praktisch von allen Elementen trennen läßt. Die naheliegende Auswertung der neu aufgefundenen Reaktion für den qualitativen Nachweis des Thalliums unterblieb damals aus zeitbedingten Gründen. Infolgedessen ist diese Reaktion im Handbuch der analytischen Chemie[2] bei den Thallium-Nachweisverfahren nicht aufgeführt, jedoch wird sie von *P. Wenger* und *R. Duckert*[3] in einer kritischen Untersuchung über die Thalliumreagenzien erwähnt. Diese Autoren lehnen sie allerdings als zu wenig leistungsfähig ab. Im Vergleich mit den von *Wenger* und *Duckert* empfohlenen Reaktionen auf Thallium schien uns aber doch der Nachweis als TCA-Perchlorat erhebliche Vorteile zu bieten und auch unter den seit jener kritischen Übersicht für den Thalliumnachweis vorgeschlagenen neuen Reagenzien[4-17] fanden wir keines, das die TCA-Reaktion an Selektivität, Einfachheit der Durchführung und Zugänglichkeit des Nachweismittels übertrifft. Die hier vorgeschlagene Reaktion hat außerdem den wesentlichen Vorzug, von der primär vorliegenden Wertigkeitsstufe des Thalliums unabhängig zu sein, da Thallium(III)-

* Diplomarbeit *H. Klamberg*, Marburg/Lahn 1952.

verbindungen durch TCA zu Thallium(I)-salzen reduziert werden. Der Thalliumnachweis wird wie folgt durchgeführt:

Man dampft einen mit der Platinöse entnommenen Tropfen der beliebig sauren, Tl(I) oder Tl(III) enthaltenden Lösung auf dem Objektträger fast bis zur Trockne ein, nimmt mit einem kleinen Tropfen 10%igen Perchlorsäure auf, setzt einen Tropfen 1-m Thiocarbamidlösung hinzu und stäubt in die gemischte Flüssigkeit einige Körnchen von festem Thiocarbamid ein. Bei etwa 100facher Vergrößerung sieht man unter dem Mikroskop sofort oder nach höchstens 1 Minute die spitzen, sehr schlanken Nadeln des Thallium-Thiocarbamid-Perchlorates (Abb. 1) entstehen, die sich bei kleinen Thalliummengen vorzugsweise an den Kristallen des eingebrachten festen TCA bilden. Die beim allmählichen Verdunsten des Tropfens sich wieder abscheidenden derben Kristalle des TCA können unter keinen Umständen mit dem Thallium-Thiocarbamid-Perchloratniederschlag verwechselt werden.

Abb. 1. $[Tl(TCA)_4]ClO_4$, 10 mg Tl/ml.

Unter diesen Bedingungen bei Zimmertemperatur durchgeführt, ergibt sich für den beschriebenen Thalliumnachweis bei Anwendung von 0,0028 ml Lösung eine Erfassungsgrenze von 0,008 γ Tl, die Grenzkonzentration beträgt 1:350000.

Keine sichtbare Änderung der beschriebenen Reaktion tritt auf, wenn neben Thallium die Ionen folgender Elemente vorhanden sind: Cd, Sn, As(V), As(III), Mn, Fe(II), Co, Ni, Al, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na und Ammoniumsalze. Neben dem hundertfachen Überschuß dieser Elemente konnte das Thallium auch in einer Verdünnung von 1:20000 bis 1:50000 stets einwandfrei nachgewiesen werden. Beim Arsen wurden noch extremere Konzentrationsverhältnisse untersucht: neben der 500fachen Menge drei- oder fünfwertigen Arsens konnte das Thallium in einer Verdünnung von 1:60000 stets sicher nachgewiesen werden, beim Natrium und Ammonium stören selbst 1000fache Überschüsse nicht. Auch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bis zu 5% sind ohne Einfluß.

Bei Anwesenheit anderer Elemente treten besondere Erscheinungen auf: Es können andersartige Niederschläge gebildet werden oder die Lösungen färben sich oder gefärbte Lösungen werden entfärbt. Dieses Verhalten tritt bei folgenden Elementen auf:

Tellur: Die saure Lösung färbt sich beim TCA-Zusatz gelb durch Bildung entsprechender TCA-Komplexe.

Wismut: Die saure Lösung färbt sich beim TCA-Zusatz intensiv gelb. Bei sehr großem Wismutüberschuß scheiden sich die Thallium-TCA-Perchlorat-Kristalle merklich verzögert und oft sehr klein aus. Der Nachweis gelingt aber selbst bei einem Verhältnis Tl:Bi = 1:500 noch sicher und wird auch durch die allmähliche Abscheidung von derben gelben Kristallen eines Wismut-TCA-Salzes nicht beeinträchtigt.

Antimon: Die Lösung wird auf Zugabe von TCA schwach gelb.

Eisen(III): Rosafärbung bei TCA-Zugabe. Der Eisen-TCA-Komplex entfärbt sich nach einiger Zeit unter Schwefelabscheidung.

In allen diesen Fällen stört die auftretende Färbung den Nachweis von 1 Teil Tl neben 100 Teilen Fremdmetall nicht, jedoch ist darauf zu achten, daß stets ein Überschuß von TCA angewendet wird.

Gold: Die gelbe Lösung von Goldsalzen wird auf TCA-Zusatz farblos. Hierbei findet zuerst eine Reduktion zu Au(I)-salzen statt, die mit dem TCA-Überschuß Komplexe bilden.[18]

Chromat: Die Dichromatlösung wird grün, da TCA reduzierend wirkt.[19] Bereits ausgefallenes Thalliumchromat löst sich bei TCA-Zusatz auf, der Thallium-Nachweis wird auch durch die 100fache Menge Chrom als Chromat nicht gestört.

Quecksilber(II): Bei TCA-Zugabe entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im TCA-Überschuß wieder löst. Nachweis bei 1:500 noch möglich.

Silber: Es treten die gleichen Erscheinungen wie beim Quecksilber auf.

Kupfer: Es tritt reduktive Entfärbung der Kupfersalzlösung ein. Vorübergehend kann sich ein weißer Niederschlag bilden, der sich im TCA-Überschuß leicht löst.

Alle diese zeitweilig auftretenden und mit dem TCA-Überschuß wieder verschwindenden Niederschläge stören den Nachweis des Thalliums auch neben dem 100fachen Überschuß der betreffenden Metalle nicht.

Selen: TCA scheidet aus der sauren Lösung elementares rotes Selen ab. Die Thallium-Thiocarbamid-Perchlorat-Kristalle sind neben dem Selen gut zu erkennen. Bei 100fachem Selenüberschuß schleppt man vom roten Niederschlag ab und versetzt erst den abgeschleppten Tropfen mit festem TCA.

Quecksilber(I): TCA fällt metallisches Quecksilber aus; zugleich bildet sich Quecksilker(II)-salz. Die Nadeln der Thalliumverbindung sind auch bei 100 Teilen Quecksilber neben 1 Teil Thallium noch gut zu erkennen.

Platin: Liegt das Platin, wie meist, als Platinchlorwasserstoffsäure vor, so fällt ein feiner orangegelber Niederschlag von Thalliumchloroplatinat beim Vermischen der Thallium- und Platinsalzlösungen aus.

Trotzdem bilden sich beim Versetzen der überchlorsauren Lösung mit TCA die Nadeln der Thalliumverbindung aus. Im Verhältnis 1:100 war Thallium noch neben Platin nachzuweisen.

Kalium: Beim Nachweis von 1 Teil Thallium neben 1000 Teilen Kalium fällt bei Zugabe von Perchlorsäure ein weißer, kristalliner Niederschlag von Kaliumperchlorat. Nach Beifügung von TCA sind die entstehenden Kristallnadeln gut zu erkennen. Notfalls kann abgeschleppt werden. Wichtig ist ein Überschuß von Perchlorsäure.

Blei: Liegt Blei-Ion neben Nitrationen vor, so bilden sich auf Zusatz von TCA die Nadeln des sehr schwer löslichen Blei-Thiocarbamid-Nitrates $[Pb(TCA)_6](NO_3)_2$[20]. Fehlt Nitrat oder hat man durch zweimaliges Abrauchen mit Perchlorsäure die Salpetersäure restlos entfernt, so gelingt der Thalliumnachweis neben der 100fachen Bleimenge ohne weiteres. Ist jedoch ein extremer Bleiüberschuß vorhanden, so kann sich in dem Tropfen allmählich das nur mäßig lösliche Blei-Thiocarbamid-Perchlorat $[Pb(TCA)_6](ClO_4)_2$ abscheiden[21]. Diese Kristallisation beginnt zum Unterschied vom Thalliumsalz meist am Rande des Tropfens und führt zu deutlich erkennbaren Prismen mit gerader Endfläche, die von den stets zugespitzten Nadeln des Thalliumsalzes unterschieden werden können. Es empfiehlt sich, bei großen Bleimengen zu der überchlorsauren Lösung keine TCA-Lösung hinzuzusetzen, sondern nur feingepulvertes festes TCA in die Mitte des Tropfens einzubringen. Die rasch an den TCA-Partikeln entstehenden feinen Nadeln des Thalliumsalzes sind dann gut zu erkennen, während der derbere Bleiniederschlag erst später erscheint. Bei einem Tl/Pb-Verhältnis 1:500 ist die Reaktion noch recht sicher, während darüber hinaus das Gebiet der unsicheren Reaktion beginnt.

Beim Vorliegen von Blei ändert man also die eingangs beschriebene Arbeitsweise ab: Man dampft den Tropfen der Probelösung auf dem Objektträger (möglichst Quarz-Objektträger) bis zur Trockne ein und raucht den Rückstand mindestens zweimal mit einem Tropfen konz. Überchlorsäure ab. Den abgekühlten Rückstand nimmt man mit 1 Tropfen 10%iger Perchlorsäure auf, vermischt mit 1 Tropfen 1-m TCA-Lösung (dies unterbleibt bei Anwesenheit von viel Blei) und bringt festes TCA hinein.

Vergleicht man die hier für den Thalliumnachweis vorgeschlagene Reaktion mit den in der kritischen Bearbeitung von *P. Wenger* und *R. Duckert*[3] ausgewählten und empfohlenen mikrochemischen Nachweisverfahren, so ist nur der Nachweis mit Platin(IV)chlorid von höherer Empfindlichkeit ($pD = 6{,}1$), die Reaktion ist jedoch weniger selektiv als die TCA-Perchloratfällung ($pD = 5{,}5$) und spricht überdies nur auf das Thallium(I)-Ion an. Etwa gleich empfindlich sind die Reaktionen mit Kaliumjodid ($pD = 5{,}5$) und Martiusgelb ($pD = 5{,}2$), doch sind

beide Nachweise weniger selektiv und an bestimmte Wertigkeitsstufen des Thalliums gebunden. Unter den von *Wenger* und *Duckert* empfohlenen Nachweisverfahren in anderer Arbeitstechnik hat die Reaktion mit Molybdatophosphat und Bromwasserstoff eine größere Empfindlichkeit ($pD = 5{,}7$). Durch sie wird jedoch nur Thallium(I)-Ion erfaßt und zudem wird sie durch Reduktionsmittel gestört. Noch sehr viel empfindlicher ist der Nachweis mit Benzidin ($pD = 6{,}7$), aber er setzt Thallium(III) voraus und wird durch Silber, Mangan, Kobalt und Oxydationsmittel beeinträchtigt. Ebenso müssen bei dem an sich außerordentlich empfindlichen Nachweis des Thalliums mittels Thionalid[22] ($pD = 7$) Oxydationsmittel abwesend sein. Diese Reaktion wird übrigens von *Wenger* und *Duckert* wegen zu geringer Selektivität innerhalb der Salzsäuregruppe nicht empfohlen. Schließlich sei abschließend noch auf den spektralanalytischen Nachweis des Thalliums hingewiesen, der bei entsprechender Durchführung[16] eine noch um fast zwei Zehnerpotenzen kleinere Thalliummenge zu erfassen gestattet als die hier beschriebene Reaktion.

Zusammenfassung.

Durch Einbringen von Thiocarbamid in einen Tropfen einer perchlorsauren Lösung eines Thallium(I)- oder Thallium(III)-salzes bilden sich die charakteristischen Nadeln des Thalliumthiocarbamidperchlorates. Die Reaktion ist von hoher Empfindlichkeit ($pD = 5{,}5$) und wird nicht gestört durch hundertfachen Überschuß folgender untersuchter Elemente: Au, Pt, Se, Te, Ag, Hg, As, Sb, Bi, Sn, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na und Ammoniumsalze. Auch neben Blei gelingt der Nachweis bei etwas abgeänderter Arbeitsweise bis zum Verhältnis Tl/Pb = 1:500.

Summary.

Characteristic needles of thallium thiocarbamide perchlorate are formed by adding thiocarbamide to a drop of a perchloric acid solution of a thallium(I) or thallium(III) salt. The reaction has high sensitivity ($pD = 5.5$) and is not impaired by a hundred fold excess of the following elements studied: Au, Pt, Se, Te, Ag, Hg, As, Sb, Bi, Sn, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na and ammonium salts. The test likewise besides lead is effective, in a slightly modified form, up to a ratio Tl/Pb = 1:500.

Résumé.

En plaçant de la thio-urée dans une goutte de solution perchlorique d'un sel de thallium I ou III, il se forme des aiguilles caractéristiques du perchlorate de thallium-thio-urée. La réaction est très sensible ($pD = 5.5$) et n'est pas gênée par un excès de 100 fois des éléments suivants examinés: Au, Pt, Se, Te, Ag, Hg, As, Sb, Bi, Sn, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na et sels ammoniacaux. Grâce à un mode opératoire un peu modifié, l'essai est bon aussi en présence du plomb jusqu'au rapport Tl/Pb = 1:500.

Literatur.

[1] *C. Mahr* und *Hertha Ohle*, Z. analyt. Chem. **115**, 254 (1938/39).
[2] *R. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil II, Band III, S. 71 ff. Berlin: Springer-Verlag. 1944.
[3] *P. Wenger* und *R. Duckert*, Helv. Chim. Acta **26**, 338 (1943).
[4] *A. Martini*, Mikrochem. **30**, 195 (1942).
[5] *P. Wenger* und *Y. Rusconi*, Helv. Chim. Acta **26**, 2263 (1943).
[6] *G. Denigès*, Bull. trav. soc. pharmac. Bordeaux **83**, 57 (1945), durch: Chem. Abstr. **40**, 3069 (1946).
[7] *G. Beck*, Mikrochem. **33**, 188 (1947).
[8] *H. Wachsmuth*, Chim. analyt. **29**, 276 (1947).
[9] *N. M. Cullinane* und *S. J. Chard*, Analyst **73**, 95 (1948).
[10] *B. Berisso*, Revista del colegio de farmacéuticos nacionales (Rosario, Rep. Argentina) **16**, 5 (1949), durch: Chem. Abstr. **43**, 7375 (1949).
[11] *R. Duval*, Analyt. Chim. Acta **3**, 21 (1949).
[12] *F. Feigl* und *I. Baumfeld*, Analyt. Chim. Acta **3**, 83 (1949).
[13] *G. Charlot*, Analyt. Chim. Acta **1**, 218 (1947).
[14] *H. Jurány*, Mikrochem. **34**, 398 (1949).
[15] *C. W. Sill* und *H. E. Peterson*, Analyt. Chemistry **21**, 1266 (1949).
[16] *E. Preuss*, Biochem. Z. **320**, 258 (1950).
[17] *H. Diller* und *O. Rex*, Z. analyt. Chem. **137**, 241 (1952), hier auch einige weitere Literaturangaben. Hingewiesen sei auch auf einige zusammenfassende Übersichten, die uns im Original nicht zugänglich waren: *V. Hovorka* und *V. Sykora*, Chem. Zbl. **1938**, II, 1821, *A. Okáč*, Chem. Zbl. **1942**, I, 1915 und *L. Rossi* und *A. T. Serantes*, Chem. Abstr. **41**, 3012 (1947).
[18] *H. Otterbein*, Diplomarbeit, Marburg 1952.
[19] *C. Mahr* und *Hertha Ohle*, Angew. Chem. **52**, 238 (1939).
[20] *C. Mahr* und *Hertha Ohle*, Z. anorgan. Chem. **234**, 224 (1937). Über die Zusammensetzung vgl. *R. C. Haworth* und *F. G. Mann*, J. Chem. Soc. London **1943**, 661; ferner: *C. Mahr* und *Hertha Ohle*, Mikrochem. **26**, 67 (1939).
[21] *C. Mahr*, Ann. Chem. **542**, 44, (1939).
[22] *R. Berg*, Z. analyt. Chem. **115**, 204 (1938/39).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Analytische Anwendungen des Gossypols. III.

Ein neuer mikrochemischer Nachweis des Molybdäns in Stahl.

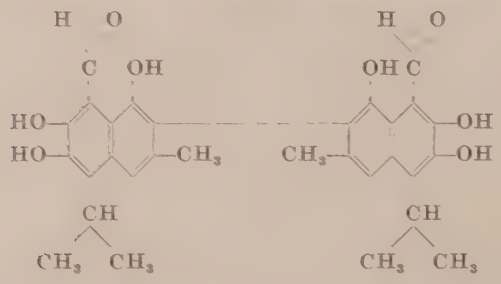
Von

A. Vioque-Pizarro* und H. Malissa.**

(Eingelangt am 20. Januar 1953.)

An anderer Stelle wurde bereits in zwei Mitteilungen[1,2] über das Gossypol und seine Verwendung zum Nachweis von Sn^{+4} und Mo^{+6} berichtet. *West* und *Conrad*[3] haben dieses Produkt auch zum Nachweis von Sb^{+3} vorgeschlagen.

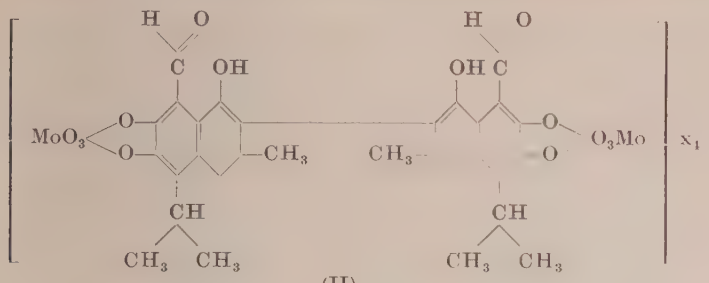
Dem Gossypol, nach den Angaben von *Clark*[4] aus gesiebtem Baumwollsamenmehl gewonnen, kann nach *Adams*[5] und seinen Mitarbeitern die Strukturformel (I) zugeschrieben werden. Es dürfte aller Wahrscheinlichkeit[2] nach mit Molybdän den roten Komplex (II) geben.



(I)

* Ständige Anschrift: Instituto de la Grasa, Sevilla, Spanien.

** Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Dusseldorf, Deutschland.



(II)

x = H^+, NH_4^+, Na^+, K^+ usw.

Empfindlichkeits- und Spezifitätsstudien[2] führten zu den in Tabelle 1 angegebenen Verhältnissen, die einen direkten Molybdännachweis in Stählen hoffnungsvoll erscheinen ließen, und zu der weiter unten angeführten Arbeitstechnik.

Tabelle 1.

Ion	Reaktionsart	pDa*	Störungen	pDr*
Mo^{+6}	Gossypol	5,5	H_2O_2	0,0
	Tpl		1:1000 Sn^{+4}	4,3
	Tpp		1:100 PO_3^{-3}	5,0
			1:100 Fe^{+3}, $Fe(CN)_6^{-3}$	5,5
			1:200 MnO_4^{-1}	5,5
			1:400 JO_3^{-1}, $Cr_2O_7^{-2}$	5,5
			1:800 BrO_3^{-1}	5,5
			1:1000 VO_3^{-1}, F^{-1}, CNS^{-1}, $C_2O_4^{-2}$	5,5
			1:10000 Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Cr^{+3}	5,5
			Li, Na, K, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Al, Sn^{+2}, Pb, NH_4^{+1}, As, Sb^{+5}, Bi, Cr, UO_2^{+2}, Mn^{+2}, Pd^{+2}, Fe^{+2}	5,5
			BO_2^{-1}, CO_3^{-2}, SiO_3^{-2}, NO_2^{-1}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, SeO_3^{-2}, WO_4^{-2}, Cl^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, J^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}, Tartrate	5,5

* *pDa* = absolute Empfindlichkeit, *pDr* = relative Empfindlichkeit (nach *H. Malissa*[6] bezeichnet).

Arbeitstechnik:

Auf die gereinigte Stahloberfläche (eventuell Schliff) gibt man mit einer einfachen, feinen Kapillarpipette einen Tropfen 8-n Salpetersäure und läßt ihn 2 bis 5 Minuten einwirken. Dann nimmt man den Tropfen mit einer sehr englumigen, trockenen Kapillarpipette auf und bringt ihn auf ein 5 × 5 cm großes Stück Tüpfelpapier, Schleicher und Schüll Nr. 601. Hierbei wird die Pipettenspitze direkt in der Mitte des Papiers aufgesetzt und solange gewartet bis der Tropfen durch die Kapillarwirkung des Papiers herausgesaugt ist. Wenn sehr enge Kapillaren verwendet werden.

so muß durch Einblasen nachgeholfen werden. Keinesfalls aber soll der Tropfen aus der Kapillare auf das Papier aufgetropft werden; denn beim Lösungsvorgang kann u. a. auch Kohlenstoff herausgelöst worden sein. der, wenn er auf zu großer Oberfläche verteilt würde, den Nachweis empfindlich stört. Außerdem hat man nur so die Gewähr, daß sich der Pipetteninhalt gleichmäßig auf eine relativ kleine Kreisfläche verteilt. Dann wird mit zirka 10 Tropfen, max. 0,5 ml, 8-n Salpetersäure gewaschen, wobei die Spitze der Kapillare mit der Waschflüssigkeit ebenfalls im Mittelpunkt des Kreises aufsitzt. Bei diesem Vorgang wandert das vor allen Dingen störende Eisen rascher als das Molybdän und bildet einen Ring außerhalb des Molybdänfleckes. Hierauf bringt man mit einer reinen Kapillarpipette soviel Reagens auf das Papier, daß um den Kreismittelpunkt ein zirka 1 cm großer gelber Kreis entsteht, und trocknet dann das Tüpfelpapier über einer Heizplatte bei zirka 60° C. Nach 3 bis 5 Minuten wird der gelbe Fleck, je nach der Menge des vorhandenen Molybdäns, orangerot bis purpurrot. Die bei geringen Molybdängehalten resultierenden schwachen Färbungen sieht man am deutlichsten in den Randbezirken der Kreisfläche sowie bei Durchsicht gegen eine helle Lichtquelle*.

Es ist zweckmäßig, besonders in Zweifelsfällen, einen Blindversuch mit einem Stück Reineisen nach den vorstehenden Angaben auszuführen.

Reagenzienbedarf:

8-n Salpetersäure

0,1%ige, alkoholische Gossypollösung. In dunkler Flasche aufbewahrt, ist das Reagens mehrere Monate haltbar.

Gerätebedarf:

Tüpfelpapier, Schleicher und Schüll Nr. 601

3 Kapillarpipetten, englumig

Heizplatte.

Für dieses Nachweisverfahren dürfen nur ganz enge Pipetten verwendet werden und es ist darauf zu achten, daß Probe- und Reagenstropfen in der angegebenen Art auf das Tüpfelpapier aufgebracht werden. Man darf also die Tropfen nicht auf das Papier fallen lassen, da man sonst keine scharfe Trennung der störenden Begleitstoffe Kohle, Eisen, Kobalt, Nickel usw. erzielt. Das Reagens ist in der richtigen Menge zu verwenden, da überschüssiges Gossypol mit eventuell zurückgebliebenem Eisen eine grüne, den roten Molybdän-Komplex überdeckende Färbung gibt. Man darf auch nicht bei zu hohen Temperaturen trocknen, da sich

* Stähle vom Typus 8/18, Ni-Cr, die sich in Salpetersäure allein nicht lösen, wurden wie folgt behandelt: In einem Spitzröhrchen wird die Mikroprobe (in Form kleiner Späne) mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure und 6 Tropfen konz. Salzsäure versetzt, unter Erwärmen gelöst und zur Trockne verdampft (Universalheizkörperstativ). Der Rückstand wird in 0,5 ml 8-n Salpetersäure aufgenommen und wie oben weiterbehandelt. Zur sicheren Entfernung des gelösten Eisens verwendet man hier die doppelte Menge Salpetersäure als Waschflüssigkeit.

der Reaktionsfleck sonst unter Braunfärbung zersetzt. Insbesondere bei geringen Molybdängehalten lassen sich die Tüpfelflecke nicht länger als 24 Stunden aufbewahren ohne zu verblassen.

Tabelle 2 zeigt, daß man Molybdän in Stahl mit Hilfe des angeführten Verfahrens bis herunter zu 0,1% direkt nachweisen kann.

Tabelle 2.

Stahl Nr.	Zusammensetzung %										Reaktionsbild
	Mo	C	Mn	Cr	Ni	Co	W	V	P	S	
1	0,10	0,16	0,30	2,00	2,00						+ schwache rosa Zone
2	0,20	0,20	0,30	1,30							++ rote Zone
3	0,50	0,40	1,60				0,50	0,80			++ rote Zone
4	0,62	0,15	0,08						0,027	0,037	++ rote Zone
5	1,00	1,00	0,30	8,00		16,0					+++ starke rote Zone
6	1,04	0,80	0,16						0,028	0,036	+++ starke rote Zone
7	2,60	1,00	0,30	4,00			3,00	2,50			++++ purpurne Zone
8	3,57	0,18							0,031	0,035	+++++ purpurner Fleck
9	0,39	0,12		18,15	8,40						++ rote Zone

Wir danken der Fa. Gebrüder Böhler und Co. A. G., Edelstahlwerke in Kapfenberg, Österreich, sowie dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Deutschland, für die Unterstützung und Herrn Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach* für seine freundliche Förderung.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuer Tüpfelnachweis für Molybdän in Stählen beschrieben, der in einem einfachen Arbeitsgang die direkte Feststellung von nur 0,1% Mo erlaubt.

Summary.

A new spot test for molybdenum in steels is described. It permits the direct detection of as little as 0.1% molybdenum by a simple procedure.

Résumé.

On décrit un nouvel essai à la touche pour le molybdène qui permet d'établir directement la présence de 0,1% Mo suivant un processus simple.

Literatur.

[1] *A. Vioque-Pizarro*, Analyt. Chim. Acta **5**, 529 (1951).
[2] *A. Vioque-Pizarro*, Analyt. Chim. Acta **6**, 105 (1952).
[3] *P. W. West* und *L. J. Conrad*, Analyt. Chemistry **22**, 1336 (1950).
[4] *J. Clark*, J. Biol. Chem. **75**, 725 (1927).
[5] *R. Adams, T. A. Geißmann, W. R. Dial* und *J. T. Fitzpatrik*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2439 (1941).
[6] *H. Malissa*, Mikrochem. **38**, 33 (1951).

Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P.
11, rue Pierre Curie, Paris, 5.

Un nouvel instrument d'optique cristalline.

Par

Roger Dupuis.*

Avec 4 figures.

(Reçu le 11 février 1953.)

Nous avons longtemps regretté qu'il n'existât pas, à notre connaissance, d'instrument faisant la transition entre la simple loupe à main et l'important, coûteux et fragile appareil qu'est le microscope polarisant. Cette lacune nous conduisit à concevoir et à réaliser le modeste instrument dont la description va suivre.

Description.

Cet appareil de dimensions et de poids fort réduits (il mesure 9 cm de diamètre sur 12 cm de hauteur environ et ne pèse guère plus que 600 g) forme un ensemble composé de trois parties indépendantes principales qui sont les suivantes:

a) un support trépied portant comme appareil d'éclairage, un miroir orientable, plan et concave; ce miroir peut être aisément remplacé par un éclairage axial électrique à basse tension fonctionnant sur transformateur ou sur pile.

b) l'appareil de polarisation proprement dit, se posant et s'immobilisant sur le trépied et comportant: 1° un polariseur fixe dont le plan de polarisation est sensiblement parallèle au plan de symétrie de l'instrument: 2° un porte-écran destiné à recevoir les filtres colorés pour travailler en lumière monochromatique; 3° une platine tournante munie de deux valets et portant, gravée sur son pourtour, la division sexagésimale: 4° une colonnette supportant la partie supérieure de l'instrument; 5° une fente, pour l'introduction des lames auxiliaires, orientée de façon à

* Adresse actuelle: Civry la Forêt, par Orvilliers (Seine et Oise), France.

utiliser les lames dont les indices principaux se trouvent distribués suivant un angle de 45° par rapport à leur longueur; 6° un analyseur escamotable

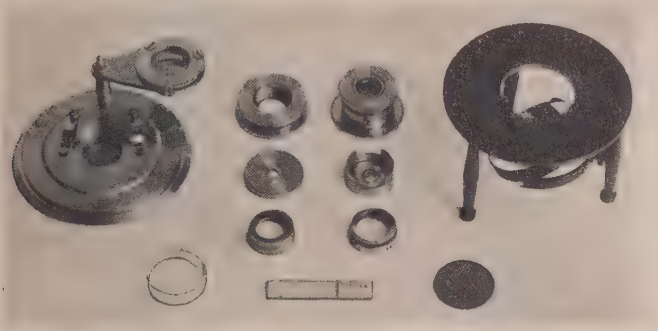


Fig. 1. Éléments constituant la loupe polarisante et ses accessoires.

par rotation sur la colonnette et pouvant tourner d'un quart de cercle grâce à un doigt de manoeuvre se déplaçant sous une division de 10 en 10° qui permet de connaître l'angle que font les plans de polarisation et d'analyse.

c) une loupe périscopique réglable et amovible donnant un grossissement de × 6. A cet ensemble, peuvent s'ajouter les accessoires suivants: 1° pour lumière convergente, un condensateur à court foyer se plaçant dans le porte-écran, un objectif collecteur se fixant sous la fente, une lentille de champ venant s'interposer entre l'analyseur et la loupe; 2° des accessoires divers, un réticule se plaçant sous la fente et servant conjointement avec la platine, à effectuer les mesures d'angles, un micromètre à $^1/_{10}$ mm se plaçant sous la fente, permettant de faire les mensurations, une cuvette destinée à l'examen des grains fortement réfringents, par immersion dans un liquide d'indice de réfraction approprié, ceci, afin de supprimer la reflexion totale et prenant place dans le porte-écran, des lames auxiliaires, des filtres colorés.

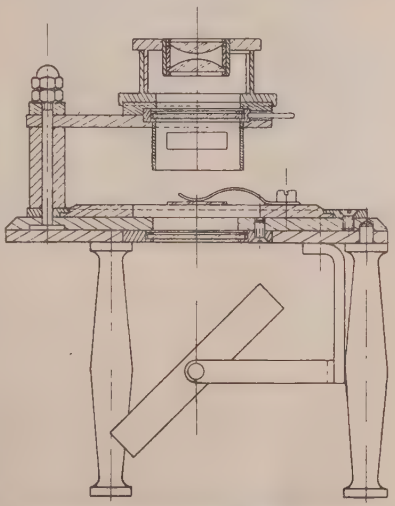


Fig. 2. Coupe, selon le plan de symétrie, d'une loupe polarisante montée pour les observations en lumière parallèle.

Tout ce qui vient d'être décrit est représenté sur la photographie de la figure 1. Pour effectuer certaines recherches, on pourrait utilement adjoindre aux précédents accessoires un diaphragme de platine et un diaphragme de lentille d'oeil.

Montage pour observations en lumière parallèle (fig. 2).

Nous aurons recours à l'emploi de l'ensemble comprenant: 1° support trépied, 2° appareil de polarisation, 3° loupe périscopique.

Il nous sera ainsi possible, selon que l'analyseur aura été rejeté hors du champ ou bien mis dans le champ et avec l'aide de tels accessoires convenables, d'effectuer les recherches ci-après:

diaphanéité,	angles plans,
couleur propre,	pléochroïsme,
forme,	le ou les spectres d'absorption,
clivages,	position des indices,
cassures,	biréfringence et sa valeur,
inclusions,	angle d'extinction,
relief,	signe d'allongement,
mensurations,	polarisation rotatoire.

Montage pour observations en lumière convergente (fig. 3 et 4).

Le dispositif comprend cette fois: 1° support trépied, 2° appareil de polarisation, 3° condensateur à court foyer, 4° objectif collecteur, 5° lentille de champ, 6° loupe périscopique.

Dans ce montage, on voit de suite que l'ensemble lentille de champ + loupe périscopique fonctionne comme *oculaire de lentille convergente*. Avec quelques accessoires appropriés, il sera ainsi possible de rechercher:

orientation du cristal,	polarisation rotatoire et son sens,
uniaxie ou biaxie,	dispersion des axes optiques, sa nature
signe optique,	et son signe.

Surplatine polarisante.

1° *Lumière parallèle.* Notre appareil peut fonctionner en surplatine, notamment avec les loupes binoculaires à deux objectifs, prismes redresseurs et grande distance frontale. On n'utilisera que l'appareil de polarisation proprement dit qui viendra se centrer dans le trou de platine de la loupe binoculaire au moyen d'une bague faite à la demande.

Il y aura intérêt à remplacer les micromètre et réticule décrits plus haut par des micromètre et réticule qu'on placera sur le diaphragme de l'oculaire réglable. On pourra ainsi travailler avec la vision stéréoscopique à des grossissements compris entre $\times$ 10 et $\times$ 150 environ.

2° *Lumière convergente.* Pour observer en lumière convergente avec la surplatine, on ajoute à l'appareil de polarisation, seulement le condensateur à court foyer et l'objectif collecteur. Il est important de noter que, du fait de l'obliquité des objectifs (environ 7° avec la normale au plan d'observation), les figures d'interférence sont légèrement excentrées.

Cet inconvénient est peut être compensé par l'avantage suivant: grâce au micromètre-oculaire, on peut apprécier, par comparaison, la valeur de l'angle apparent des axes optiques d'un cristal biaxe.

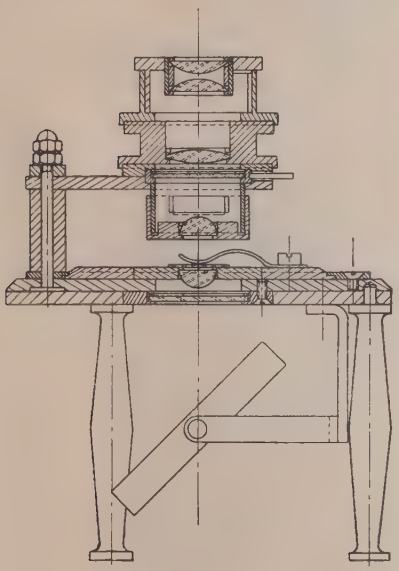


Fig. 3. Coupe, selon le plan de symétrie, d'une loupe polarisante montée pour les observations en lumière convergente.

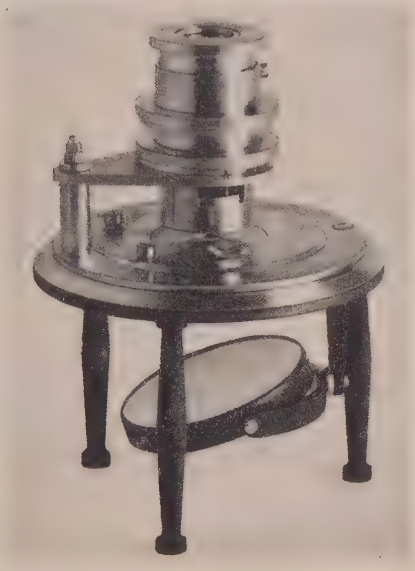


Fig. 4. Loupe polarisante montée pour observations en lumière convergente.

3° Si l'on possède une loupe binoculaire sans platine, on utilisera conjointement l'appareil de polarisation et son support-trépied, les objectifs venant alors plonger au-dessus de l'analyseur. Tout ce qui a été dit pour la surplatine demeure valable ici.

Conclusion.

Aux possibilités déjà assez étendues de notre appareil viennent s'en ajouter quelques autres.

Si le grossissement de la loupe polarisante est faible, par contre, son champ très vaste de 20 mm de diamètre permet d'embrasser du regard,

dans la plupart des cas, l'ensemble d'une plaque mince, d'en repérer les points les plus intéressants et d'en étudier la texture.

Il convient particulièrement à l'examen des alluvions.

Enfin, cet instrument permet, par l'addition de certains accessoires (chambre photographique), la macrophotographie en noir et en couleurs, tant en lumière ordinaire qu'en polarisation orthoscopique et conoscopique.

C'est un appareil de premier examen à usages multiples.

Résumé.

On décrit un petit appareil léger, robuste, facile à manipuler, permettant d'effectuer les opérations classiques en lumière transmise, polarisée, parallèle et convergente et utilisable aussi bien sous forme de loupe polarisante qu'en surplatine.

Zusammenfassung.

Ein kleines, einfach zu handhabendes Instrument leichter, aber widerstandsfähiger Konstruktion wird beschrieben, mit dessen Hilfe die klassischen Beobachtungen im durchfallenden, polarisierten, parallelen oder konvergenten Licht vorgenommen werden können. Es eignet sich ebenso als polarisierende Lupe wie zur Auflichtbeobachtung.

Summary.

A description is given of a small, light, sturdy apparatus, easy to manipulate, permitting the classic operations in transmitted light, polarized, parallel and convergent, and capable of being used in the form of a polarizing loupe as well as a superstage.

Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen.

II. Mitteilung.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Januar 1953.)

Mißt man in einem binären System die Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) der sich primär abscheidenden Komponente an verschiedenen Mischungen bei der *eutektischen* Temperatur und trägt die erhaltenen Werte gegen die Konzentration in ein Diagramm, so erhält man zwei Kurvenäste, die bei den reinen Komponenten jeweils bei jenem Punkt entspringen, der der K. G. der betreffenden Komponente beim Unterkühlungsgrad der eutektischen Temperatur entspricht. Der Nullpunkt ist durch die eutektische Konzentration gegeben, bei der die beiden Kurven ineinander übergehen. Die Isotherme der primären Kristallisation erscheint bei der eutektischen Temperatur daher als eine einheitliche Kurve mit einem Nullwert beim eutektischen Punkt[1]. Dessen Lage, sowohl in bezug auf die Konzentration als auch auf die Temperatur, bedingt den Grad des Abfalls bzw. Anstiegs der Isotherme im Diagramm.

Entzieht man einem System nach jeweils erfolgter Primärkristallisation bei der eutektischen Temperatur noch weiter Wärme, so erstarrt die Restschmelze in einem sekundären Kristallisationsakt als Eutektikum. Die Isotherme der eutektischen Kristallisation stellt dann eine Horizontale dar, die die Isotherme der K. G. der primären Kristallisation im eutektischen Punkt berührt.

Beim Erstarren einer Mischung im *unterkühlten Zustand* ändert sich diese Beziehung der Isothermen der primären und sekundären Kristallisation. Beide Isothermen lassen sich dann als aus zwei Ästen bestehend erkennen[2].

Wie auf Grund früherer Arbeiten[3,4] festgestellt, wird der Abscheidungsvorgang in *unterkühlten Gemischen* von dem relativen Verhalten der Kristallisationsgeschwindigkeiten der Komponenten geleitet und hängt

nur *mittelbar* von der Lage des eutektischen Punktes ab. Die Primärabscheidung erfolgt in einem unterkühlten Gemisch solange, bis die Restschmelze jene Konzentration angenommen hat, bei der die K. G. beider Komponenten annähernd gleich sind; an Stelle der eutektischen Kristallisation tritt als sekundärer Kristallisationsakt die *quasieutektische* Kristallisation.

Bei *Unterkühlung* zerfällt die Isotherme der K. G. der *primären Kristallisation* (prim. Kr.) in *zwei sich schneidende* Äste, deren mehr oder weniger steil abfallende Form im Diagramm durch die spezifischen K. G. der einzelnen Komponenten sowie durch die Konzentration gegeben ist. Der höchste Punkt jeder Teilkurve entspricht der K. G. der Komponenten bei dem in Frage kommenden Unterkühlungsgrad; der Nullpunkt liegt nicht mehr im eutektischen Punkt, sondern in der jeweils zugehörigen, unter die eutektische Temperatur verlängerten Sättigungskurve Ea' oder Eb' der Abb. 1, das ist für eine Unterkühlung auf e der Abb. 1 im Punkt r für die Isotherme der Komponente A, im Punkt s für die Komponente B. Im allgemeinen kann man diese Sättigungskurven durch die einfache Verlängerung der Schmelzkurven darstellen, ohne sich, insbesondere bei geringeren Unterkühlungsgraden, weit von dem tatsächlichen Verlauf zu entfernen, wie experimentelle Bestimmungen zeigten[5]. Da diese Punkte in bezug auf die Komponenten A (links) und B (rechts) auf der jeweils entgegengesetzten Seite des Eutektikums liegen, müssen sich die Isothermen schneiden. Die Konzentration des Schnittpunktes fällt in der Regel nicht mit der eutektischen Konzentration zusammen.

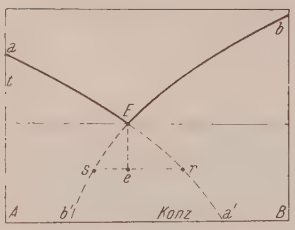


Abb. 1. Schmelzdiagramm mit verlängerten Sättigungskurven.

Die *Teilkurven* der K. G. der *sekundären Kristallisation* (sek. Kr.) verlaufen häufig nicht mehr genau horizontal und liegen außerdem bei verschiedenen Systemen und in Abhängigkeit vom Unterkühlungsgrad in *verschiedener Höhe*. Nur in seltenen Fällen läßt sich bei unterkühlten organischen Mischschmelzen der direkte Übergang einer Teilkurve in die andere, bei horizontalem Verlauf im Diagramm, erkennen.

Die Messungen der K. G. wurden an mikroskopischen Präparaten auf einem Heiztisch[4] durchgeführt. Die mikroskopische Arbeitsweise hat den Vorteil, daß zur Erhaltung des jeweils gewählten Unterkühlungsgrades keine besonderen Vorkehrungen in bezug auf die Ableitung der Kristallisationswärme getroffen werden müssen, da bei der geringen zur Verwendung kommenden Substanzmenge und der verhältnismäßig großen Oberfläche die entwickelte Kristallisationswärme keine Rolle spielt. Der Umstand, daß die Isothermen der K. G. der prim. Kr. wirklich unter

die eutektische Temperatur verfolgt werden können, beweist die Richtigkeit dieser Annahme.

Wie schon von *Tammann* und *Botschwar*[1] beobachtet wurde, sinkt bei Unterkühlung die K. G. der sekundären Kristallisation unter die der primären herab. Durch die neueren Untersuchungen[2] wurde die Lage der Isothermen genauer verfolgt und ihre Abhängigkeitsfaktoren untersucht. Es zeigte sich, daß die Isothermen der prim. K. G. von denen der sek. K. G. in Abhängigkeit von den spezifischen Eigenschaften eines Systems sowie vom Unterkühlungsgrad in zwei im Diagramm in verschiedener Höhe liegenden Punkten geschnitten werden, so daß zwischen den Schnittpunkten jeweils ein verschieden breites Konzentrationsintervall liegt. Der zwischen den beiden Schnittpunkten liegende Teil entspricht jenem Intervall, in dem bei *Impfen mit beiden Komponenten* sich nur eine *einzige Kristallisationsfront quasi-eutektisch* fortbewegt. Die Isotherme ist in diesem Teil eine nach unten konvexe Kurve, von deren Minimum ein jeweils mehr oder weniger steil ansteigender Ast zu den Schnittpunkten zwischen primärer und sekundärer Kristallisation aufsteigt. Das *Minimum* entspricht dem Schnittpunkt der beiden primären Isothermen. Es liegt also bei jener Konzentration, bei der die beiden Komponenten die *gleiche K. G.* besitzen.

Je tiefer der Schnittpunkt der beiden Isothermen in bezug auf das Minimum der quasi-eutektischen Isotherme liegt, desto schärfer ist die Grenze des quasi-eutektischen Synkristallisationsbereiches (S. B.)[3, 4] zu ermitteln. Liegt jedoch der Schnittpunkt bei einer wesentlich höheren K. G., so wird der S. B. wesentlich breiter und die Grenze durch das Auftreten einer *gekoppelten Kristallisation*[2] unscharf. Diese kommt dadurch zustande, daß das primäre Kristallisat von dem sekundären (das eigentlich die größere K. G. besitzt) sofort überlagert wird. Der Vorgang erfolgt so rasch, daß im allgemeinen nur eine einzige Kristallisationsfront beobachtet werden kann, deren Fortschreiten jedoch oft deutlich von *einer Komponente geführt* wird. Im Mikroskop läßt sich die Differenzierung dann deutlich verfolgen, wenn die Konzentration der untersuchten Mischung nicht mehr weit von der des Schnittpunktes zwischen primärer und sekundärer Isotherme liegt. Da man bei derartigen Mischungen an der Koppelung erkennen kann, daß keine echte Synkristallisation erfolgt, werden solche Grenzen der S. B. im Diagramm meist enger gezogen.

Zur Messung der K. G. der primären Kristallisation ist es, insbesondere in dem mittleren Konzentrationsbereich zwischen den verlängerten Sättigungskurven $E\,a'$ und $E\,b'$ der Abb. 1 notwendig, die Schmelze nach erreichtem Unterkühlungsgrad mit der jeweils zu messenden Komponente zu impfen. Häufig genügt das Berühren der Schmelze mit einer Keime tragenden Nadel; es kommt jedoch nicht selten vor, daß der mechanische Reiz der Berührung bereits auch die Keiminduktion

der zweiten, ebenfalls im Übersättigungszustand befindlichen Komponente bewirkt. In solchen Fällen ist eine schonende Impfwirkung durch Verwendung eines Kontaktpräparates[6, 7] der zu untersuchenden Mischung mit der betreffenden Reinkomponente möglich. Denn die reine Komponente kommt in der Regel bei Auflegen auf den in bezug auf die eutektische Temperatur unterkühlten Heiztisch meist spontan zur Kristallisation und kann dann in der Mischschmelze weiterwachsen.

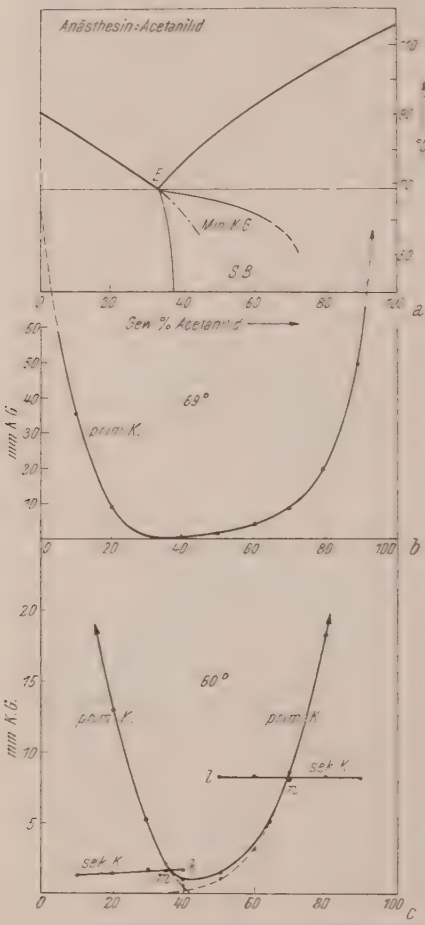


Abb. 2. Anästhesin: Acetanilid. Schmelzdiagramm mit quasi-eutektischem Bereich und Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von primärer und sekundärer Kristallisation bei Unterkühlung.

In der vorausgegangenen Mitteilung[2] wurden die K. G.-Isothermen festgestellt, die in Systemen mit zum Teil mäßiger Anomalie, das ist mit nicht allzu großer Ablenkung des quasi-eutektischen Synkristallisationsbereiches[3] von der eutektischen Konzentration beobachtet werden, und zwar wurden dort zwei Systeme mit einem S. B. nach Typus B[5] und ein System nach Typus A behandelt. In der vorliegenden Arbeit werden auch Ergebnisse von Messungen der K. G. an Systemen mit größeren Anomalien des S. B. mitgeteilt.

Die Wahl der Stoffkombination wurde von zwei Gesichtspunkten aus getroffen, und zwar wurde einerseits die spezifische K. G. in Betracht gezogen und anderseits auf die Lage des jeweiligen eutektischen Punktes geachtet. Diese läßt sich auf Grund verschieden großer Differenzen im Schmelzpunkt beeinflussen. Es handelt sich durchaus um Systeme, deren Komponenten im festen Zustand nicht mischbar sind.

In dem System *Anästhesin: Acetanilid* (Eutektikum 69°, 33% Acetanilid) liegt die Differenz der K. G. der Komponenten (wenn man deren Höhe bei dem Unterkühlungsgrad vergleicht, der bereits im Gebiet der

konstanten K. G. liegt) in mäßigen Grenzen. Die Lage des eutektischen Punktes ist außerdem bei der Kristallisation eines eutektischen Gemisches für die weniger rasche Komponente Anästhesin günstiger, da das Eutektikum bei 67% Anästhesin liegt (Abb. 2). Die Kurve der primären K. G. bei der *eutektischen Temperatur* zeigt ein verhältnismäßig langsames Ansteigen der K. G. des *Acetanilids* mit zunehmender Konzentration, wie in Abb. 2*b* rechts zu erkennen ist. Bei Konzentrationen oberhalb 70% Acetanilid macht sich unter Umständen das Auftreten der instabilen Modifikation des Acetanilids, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt[8], störend bemerkbar. Die instabile Modifikation besitzt bei Unterkühlung und insbesondere in Gemischen eine wesentlich größere spontane Keimbildungsgeschwindigkeit als die stabile Form.

Die Untersuchung des Systems bei Unterkühlung ergab einen Typus A des S. B. (Abb. 2*a*), woraus hervorgeht, daß die an sich größere K. G. von Acetanilid durch die für Anästhesin günstigere Lage einerseits sowie durch den Umstand der unverhältnismäßig stark erniedrigten K. G. des Acetanilids in Mischungen mehr als kompensiert wird.

In Abb. 2*c* sind die Isothermen für die K. G. der primären und sekundären Kristallisation bei einer Unterkühlung auf 60° gezeichnet. Die K. G. der Gemische ist bei dieser Unterkühlung sehr gering. Von jeder Isotherme der prim. K. G. läßt sich ein Punkt ihrer Verlängerung unterhalb des S. B. bestimmen, so daß ihr Schnittpunkt dargestellt werden kann, wie die gestrichelten

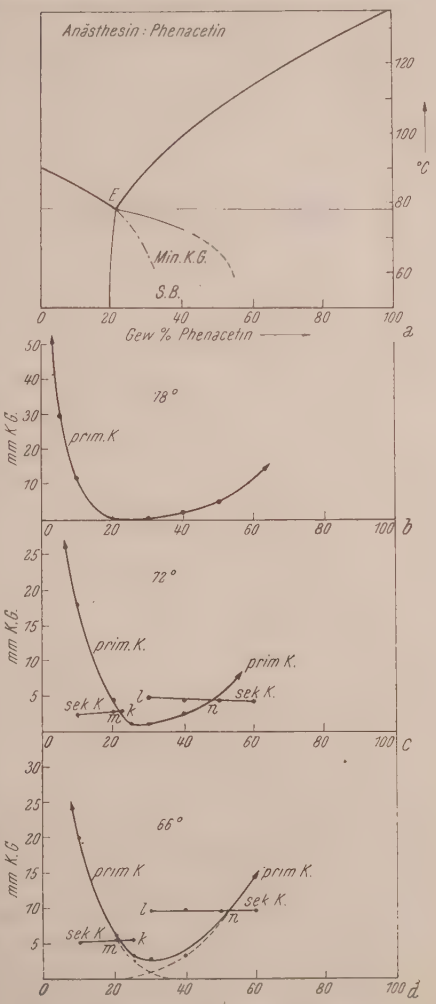


Abb. 3. Anästhesin: Phenacetin. Schmelzdiagramm mit quasi-eutektischem Bereich und Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von primärer und sekundärer Kristallisation bei Unterkühlung.

Linien in Abb. 2*c* unten zeigen. Das Minimum der K. G. innerhalb der Isotherme für die quasi-eutektische Kristallisation, das ist in dem Kurventeil zwischen *m* und *n* der Abb. 2*c*, liegt bei 42% Acetanilid; es ist also bei Unterkühlung auf 60° gegenüber der eutektischen Konzentration um 9° zu höherem Acetanilidgehalt verschoben. Der Schnittpunkt der linken

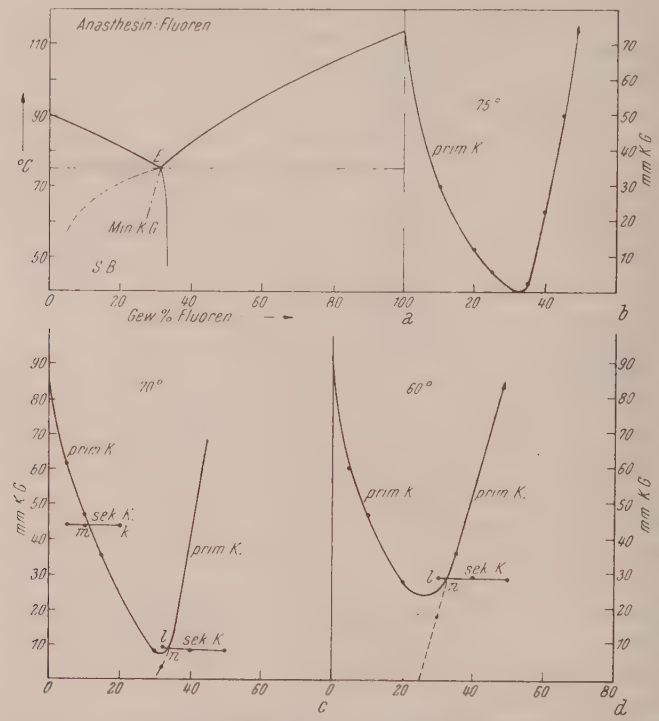


Abb. 4. Anästhesin: Fluoren. Schmelzdiagramm mit quasi-eutektischem Bereich und Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von primärer und sekundärer Kristallisation bei Unterkühlung

sek. mit der prim. Isotherme liegt nahe dem Minimum, daher läßt sich die linke Grenze des S. B. scharf ermitteln, während die rechte durch den bis *n* aufsteigenden Ast der gekoppelten Kristallisation verwaschen wird.

Im System *Anästhesin: Phenacetin* der Abb. 3 (Eutektikum 78° und 21% Phenacetin) liegen die Verhältnisse ähnlich wie in Abb. 2. Der größeren K. G. des Phenacetins steht im eutektischen Gemisch die günstigere Diffusionsbedingung für Anästhesin (79%) gegenüber. Dazu kommt noch, daß auch bei Phenacetin die K. G. in Mischungen stärker herabgesetzt ist, als der spezifischen K. G. entsprechen würde. Der rechte Ast in den Abb. 3*b*, *c*, *d* läßt sich wegen der schon bei 50% sehr

hohen Keimbildungsgeschwindigkeit der instabilen Phenacetinmodifikation (Fp. 128°)[9] nicht realisieren. Aus Abb. 3*c* und 3*d* ist abzulesen, daß die Anomalie mit steigender Unterkühlung zunimmt.

Für die zwei weiteren Systeme wurde als eine Komponente Fluoren gewählt, das sich durch eine besonders hohe K. G. auszeichnet. Aus den Abb. 4 und 5 ist zu ersehen, daß die Isothermen der Systeme Anästhe-

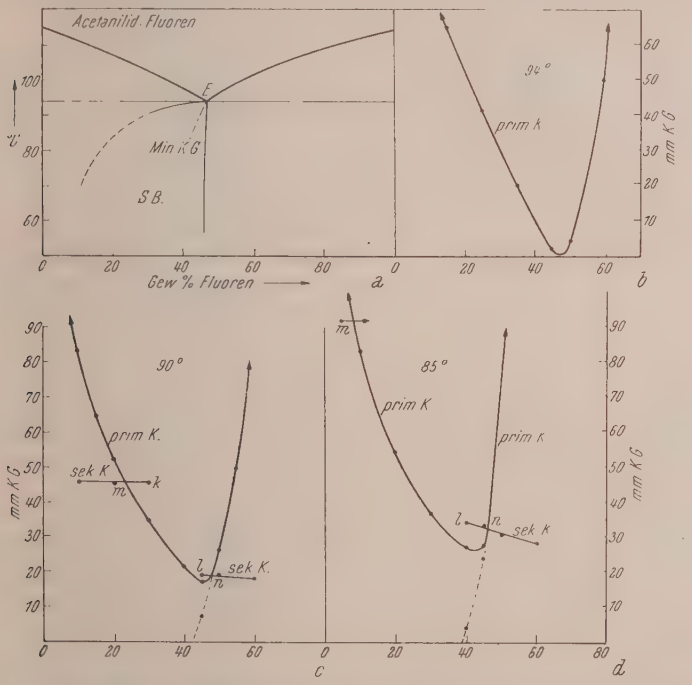


Abb. 5. Acetanilid: Fluoren. Schmelzdiagramm mit quasi-eutektischem Bereich und Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von primärer und sekundärer Kristallisation bei Unterkühlung.

sin: Fluoren und Acetanilid: Fluoren insofern Analogie zeigen, als die Kurve der prim. K. G. des Fluorens in den Gemischen rasch ansteigt und nahezu geradlinig verläuft. In beiden Systemen konnten die Isothermen in Mischungen über 50% Fluoren infolge dessen hoher Keimbildungsgeschwindigkeit und großer K. G. nicht mehr ermittelt werden.

Im System *Anästhesin: Fluoren* (Eutektikum 75° und 31,5% Fluoren) führt die große spezifische K. G. des Fluorens zu einem quasi-eutektischen Bereich, der trotz des wesentlich höheren Anästhesingehaltes des eutektischen Punktes nach links verschoben ist (Abb. 4). Die Isothermen der prim. Kr. zeigen bei der eutektischen Temperatur sehr steil abfallende

Äste. Bei geringer Unterkühlung auf 70° tritt die Steilheit der Isothermen besonders hervor. Es läßt sich hier nur die Isotherme für primäres Fluoren unter die Synkristallisations-Isotherme *m—n* verfolgen, die des Anästhesins wegen spontaner Keimbildung von Fluoren jedoch nicht. Schon bei der geringen Unterkühlung um 5° liegt die linke Isotherme der sek. K. G. wesentlich höher als die rechte. Bei Unterkühlung auf 60° liegt die K. G. im rechten Ast der sek. Kr. bei so niedriger Fluorenkonzentration, daß die Kristallisationsfront der sek. Kr. nicht mehr eindeutig beobachtet werden kann. Das *Minimum* in der Synkristallisationsisotherme liegt bei 4° Unterkühlung noch nahe der eutektischen Konzentration, verschiebt sich aber bei weiterer Unterkühlung nach links, so daß es bei 60° bei 25% Fluorengehalt liegt.

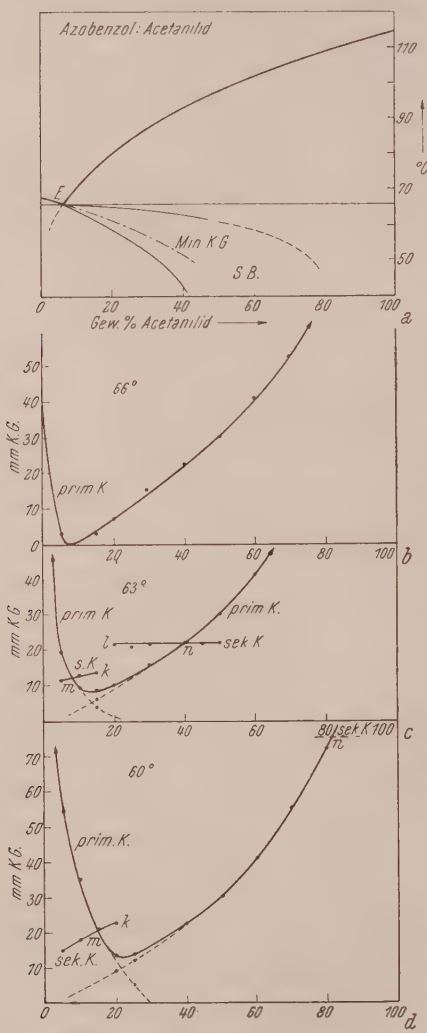


Abb. 6. Azobenzol: Acetanilid. Schmelzdiagramm mit quasi-eutektischem Bereich und Isothermen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von primärer und sekundärer Kristallisation bei Unterkühlung.

Das System *Acetanilid: Fluoren* (Eutektikum 94° und 74% Fluoren) der Abb. 5 verhält sich ähnlich; das Minimum des S. B. verschiebt sich mit steigender Unterkühlung auch hier immer weiter gegen fluorenärmere Konzentrationen.

Einen extremen Fall stellt das System *Azobenzol: Acetanilid* dar; der S. B. nach Typus A weicht hier besonders stark von der eutektischen Konzentration ab (Abb. 6*a*). Dieses Verhalten ist durch den großen Unterschied der K. G. der Komponenten sowie durch den niedrigen Gehalt der eutektischen Konzentration an Acetanilid bedingt. Die maximale K. G. beträgt bei Azobenzol 680 mm, bei Acetanilid 146 mm[1]; der eutektische Punkt liegt schon bei 6,5% Acetanilid.

Die Isotherme der prim. Kr. bei der eutektischen Temperatur zeigt Abb. 6*b*. Da die eutektische Temperatur von 66° für Azobenzol (Fp. 68°) einen geringen Unterkühlungsgrad bedeutet, ist die K. G. noch nicht sehr groß. Die spezifisch große K. G. von Azobenzol wirkt sich erst bei weiterer Unterkühlung aus.

Der rechte Kurventeil für Acetanilid besitzt zum Unterschied von dem oben beschriebenen System mit Anästhesin keinen stark nach unten konvexen Teil, sondern steigt bald nach dem Eutektikum zunächst fast linear an, um erst ab 70% umzubiegen und schließlich wieder fast geradlinig bis zu dem maximalen Wert (146 mm) anzusteigen.

In Abb. 6*c* ist die Lage der Isothermen bei der geringen Unterkühlung von 3° gezeichnet. Schon bei diesem geringen Unterkühlungsgrad verschiebt sich die „eutektische" Kristallisation stark nach rechts. Das Minimum der K. G. im S. B. liegt nunmehr bei 13% Acetanilid. Die K. G. der beiden sekundären Isothermen zeigt noch verhältnismäßig geringe Unterschiede, so daß der Anteil für die gekoppelte Kristallisation verhältnismäßig klein ist. Sehr viel größer wird die Differenz der sekundären Isothermen bei etwas stärkerer Unterkühlung um 6°, wie in Abb. 6*c* zu sehen ist.

Die Ursache der verschiedenen K. G. der jeweiligen sek. Kr. ist durch die Differenz der K. G. der Komponenten bedingt, so daß die sekundäre Isotherme auf jener Seite des Diagramms höher liegt, auf der die rascher kristallisierende Komponente nicht primär abgeschieden wird, sondern nur im „Eutektikum" zur Wirkung kommen kann. Bei der Messung der K. G. der rechten sekundären Isotherme zeigt sich, daß der Zeitfaktor eine Rolle spielt. Die Konzentration der Restschmelze ist kurz nach Beginn der Primärkristallisation eine andere als nach einiger Zeit, da die maximale Verschiebung der Konzentration bis zur Sättigungskurve nicht sofort erreicht wird. Schickt man nach Einleiten der Primärkristallisation sofort die sekundäre Kr. nach, so erhält man in der Regel niedrigere Werte. Ferner ist in dem vorliegenden System die K. G. der sek. Kr. gegen kleine Temperaturschwankungen wegen ihres besonders raschen Ansteigens mit dem Unterkühlungsgrad sehr empfindlich. Aus den angeführten Gründen ist die K. G. der rechten sek. Isotherme schwierig zu bestimmen. Die eingezeichnete gestrichelte Linie stellt einen Mittelwert aus vielen Einzelmessungen dar.

Die Verfolgung der letzten Erscheinung hat also gezeigt, daß bei längerer Zeitdauer eines Kristallisationsversuches bzw. bei einem größeren Zeitintervall zwischen Primär- und Sekundärkristallisation die Differenz der K. G. der sek. Kr. größer wird, und nicht kleiner. Dies wird deshalb hervorgehoben, weil *Tammann* und *Botschwar*[1] bei ihren Untersuchungen von der Möglichkeit sprechen, daß bei längerer Versuchsdauer das Eutektikum auch zwischen den primär abgeschiedenen Kristallen infolge

Konzentrationsausgleiches nicht mit erhöhter Geschwindigkeit kristallisiert. Der Konzentrationsausgleich findet jedoch nur in dem Sinn statt, daß die Restschmelze bei längerer Zeitdauer zwar überall die gleiche Zusammensetzung besitzt, aber nicht die des Eutektikums, sondern der größtmöglichen Entfernung, und zwar die des jeweiligen Grenzpunktes in der Sättigungskurve.

Vergleicht man die Begrenzung der jeweiligen S. B. bei Typus A z. B. in Abb. 2, 4 und 5, so kann man erkennen, daß der äußere Rand mit der stärkeren Abweichung außerhalb der als Sättigungskurve anzunehmenden Verlängerung der jeweiligen Schmelzkurven liegt. Diese Verschiebung des S. B. über die Sättigungskurve hinaus hängt mit der *gekoppelten Kristallisation* zusammen; diese erscheint bei der Kristallisation als ein einziger Akt, besteht jedoch aus zwei, sehr rasch hintereinander ablaufenden Vorgängen, und zwar wird durch eine Primärabscheidung zunächst die Konzentration der Restschmelze soweit verschoben, daß sie innerhalb der Sättigungskurven zu liegen kommt.

Systeme wie Azobenzol:Acetanilid sind durchaus nicht selten. es gehören auch viele Systeme zwischen Wasser und Salzen hierher[10].

Zusammenfassung.

In den Systemen Anästhesin:Acetanilid, Anästhesin:Phenacetin, Anästhesin:Fluoren, Acetanilid:Fluoren und Azobenzol:Acetanilid werden die Anomalien der Abscheidung bei *Unterkühlung* beschrieben und die Kristallisationsgeschwindigkeiten der primären und sekundären Kristallisation gemessen. Durch die Messungen wird neuerdings die in früheren Arbeiten erfolgte Mitteilung bewiesen, daß der Grad der Anomalie mit der Differenz der spezifischen Kristallisationsgeschwindigkeit der Komponenten und der Annäherung des eutektischen Punktes an eine Ordinate des Diagramms rasch zunimmt.

Summary.

In the systems anesthesin:acetanilid; anesthesin:phenacetin; anesthesin:fluorene; acetanilid:fluorene and azobenzene:acetanilid, the anomalies in the precipitation with undercooling are described and the crystallization velocity of the primary and secondary crystallization are measured. The measurements again confirm the fact brought out in previous papers that the degree of anomaly rapidly increases with the difference of the specific crystallization velocity of the components and the approach of the eutectic point on one ordinate of the diagram.

Résumé.

Dans les systèmes anesthésine:acétanilide, anesthésine:phénacétine, anesthésine:fluorène, acétanilide:fluorène et azobenzène:acétanilide, on décrit les anomalies de la séparation par refroidissement et mesure les vitesses

de première et de seconde cristallisation. Grâce aux mesures, on a vérifié récemment le fait annoncé dans des travaux antérieurs d'après lequel le degré d'anomalie croît rapidement avec la différence des vitesses spécifiques de cristallisation des composants au voisinage de l'eutectique, le long d'une ordonnée du diagramme.

Literatur.

[1] *G. Tammann* und *A. A. Botschwar*, Z. anorg. Chem. **157**, 27 (1926).
[2] *A. Kofler*, Mikrochem. **40**, 311 (1953).
[3] *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 391 (1943); **77**, 110 (1944); Mh. Chem. **78**, 58 (1948); Mineral. petrogr. Mitt. **1**, 24 (1948).
[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.
[5] *A. Kofler*, Mineral. petrogr. Mitt. **1**, 414 (1950).
[6] *A. Kofler*, Z. physik. Chem. A **187**, 363 (1941); Naturwiss. **31**, 535 (1943); Z. Elektrochem. **47**, 810 (1941).
[7] *A.* und *L. Kofler*, Mh. Chem. **78**, 23 (1948).
[8] *A. Kofler*, Mikrochem. **34**, 15 (1948).
[9] *R. Fischer* und *A. Kofler*, Arch. Pharmaz. **270**, 433 (1932).
[10] *W. Kofler*, *A. Kofler* und *L. Kofler*, Mikrochem. **38**, 3 (1951).

Department of Biochemistry, University of California, Berkeley.

A Simplified Capillary Buret with Reagent Generation by Means of Ion Exchange Resins*.

By

Benjamin W. Grunbaum and Paul L. Kirk.

With 1 figure.

(Received January 19, 1953.)

Capillary burets operating on the *Rehberg* principle[1,2,3], the *Schwarz* principle[4,5,6], and other principles[7,8] have been frequently described and are in wide use. All of them suffer from one or more limitations so that none may be considered suited for universal application. Flexibility, positive control, cleanliness of reagent and equipment, and other advantages are characteristic of the buret described by *Sisco, Cunningham,* and *Kirk*[9]. Its major disadvantages are its expense and the fact that it must be filled through the delivery tip after each titration.

The increasing need for a buret that could be conveniently employed for large numbers of serial titrations without the necessity of the laborious filling operation made desirable a new design. Particularly important is the possible application to routine titration in clinical and control laboratories which are turning more frequently to ultramicro methods. The clinical laboratory requires such procedures for application to pediatrics particularly and the need in atomic energy investigations and control operations has been long recognized. It was further desirable to make use of the new techniques for generation of standard reagent[10,11] rather than merely to incorporate a reservoir.

In this publication is described a design which retains nearly all the advantages of older burets[1] such as flexibility and freedom from contact with mercury, while incorporating in it the additional advantage of automatic generation of standard reagent, virtually automatic filling, and a low cost of manufacture.

* Aided by a grant from the Research Committee of the University of California.

Apparatus.

The buret* design is shown in Figure 1. Essentially, it consists of a calibrated capillary in a horizontal or slightly tilted position, with a delivery tip that may be constructed at an angle as shown, or bent to a vertical position for titration in vertical tubes. To the upper end of the capillary is attached a capillary, oblique, three-way stopcock leading into a reservoir of about 10 to 20 ml capacity. The third arm of the stopcock is bent over to prevent entrance of dust and is open to the air. The top of the reservoir is sealed with a cap carrying a side arm that opens into the interior of the reservoir in only one rotational position. When this arrangement is employed, the buret is a simple reservoir type. The hydrostatic pressure may require alteration at times to compensate for different size of capillary, exhaustion of solution in the reservoir, or other cause. Such alteration is achieved by rotating the positioning screws on the mounting shank which allows rotation of the entire buret with a relatively large change in hydrostatic head.

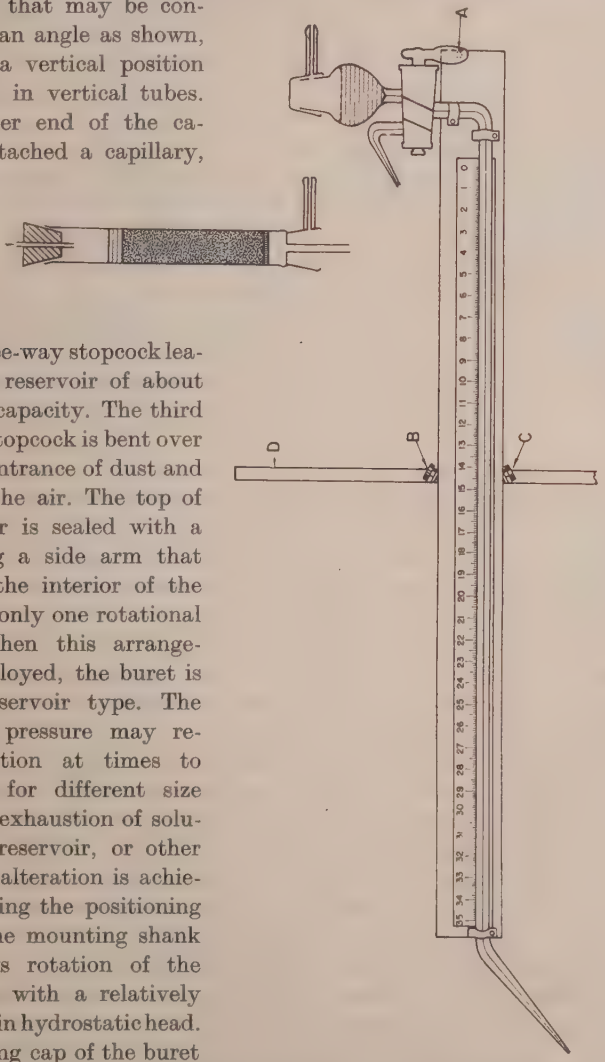


Fig. 1. Semiautomatic Buret and Reagent Generating Column. *A*, screw-stop to adjust flow rate; *B*, *C*, positioning screws allowing rotation of entire buret; *D*, support rod.

The sealing cap of the buret may be replaced with a duplicate ground cap through which is sealed

* Kindly constructed for this investigation by and available from Microchemical Specialties Company, Berkeley.

an inlet tube from an ion exchange column (Fig. 1) which is conveniently 150 mm in length and 15 mm in diameter. The column is attached by a length of nonreactive plastic tubing to a large reservoir of standard salt solution, ordinarily potassium chloride. When used with the automatic solution supply, the side arm of the cap is connected to the drain with a small diameter plastic tube to allow flushing off of the excess reagent.

Reagents.

Dowex 50. Dow Chemical Co., Midland., Mich., for generation of standard acid. Concentrations as high as 0.025 N or less are readily generated, and similar application to stronger solutions would probably be successful.

Amberlite XE 67[11]. The Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., for generation of very dilute potassium hydroxide.

Potassium chloride solution, standard, ordinarily 0.1 N, made by dissolving 7.455 g of pure potassium chloride to make 1 liter of solution. This solution is diluted to the desired normality of the acid or base to be generated before passage through the ion exchange resin.

Titration.

Whether the buret is used as a simple reservoir type or as an automatic generating buret, the titration procedure is identical. The stopcock is opened to allow solution to flow down and fill the capillary to the tip. It is then rotated through 180° to allow a small bubble of air to enter, after which it is again rotated 180° to allow solution to follow the air bubble. The meniscus at the air bubble is adjusted on the scale zero, the tip of the buret is wiped in the conventional manner[1] and is then inserted in the solution being titrated. The stopcock is opened very slightly against the screw stop so that the rate of flow of solution is slow enough to require at least 1 minute to traverse the length of the scale. At, or before the endpoint, the stopcock is closed, or the endpoint may be approached as slowly as desired by a slight rotation of the screw stop to diminish the delivery rate. The rate of flow is adjusted properly by means of the screw stop for the stopcock handle after which no further adjustment is necessarily required. The flow rate changes very sensitively when small variations in the setting of the screw are made. It is conveniently retracted somewhat for initial filling to save time.

In order to obtain a smooth and positive but slow rate of flow with various capillary bores and without unduly precise setting of the stopcock, the pressure head of liquid should be adjusted properly. The adjustment, while not delicate, may be readily obtained by a small rotation of the entire buret by means of the screws on the main mounting. Slight tilting of the buret significantly increases the pressure.

During the titration, the buret bore refills itself. The air bubble and the solution below it are expelled before starting the next titration. A minimum of time is required for refilling as compared with other designs of reservoir buret.

Automatic Reagent Generation.

In this study, no attempt was made to determine the detailed requirements for generation of all possible standard acids and bases. Acid strengths studied included 0.025 and 0.01 N. These were generated by passing the corresponding strength of potassium chloride solution through the column filled with Dowex 50 in the hydrogen form. Dowex 50 was washed with 4 N hydrochloric acid in a beaker, until the supernatant liquid was clear. The column was then packed and additional 4 N hydrochloric acid was passed to assure that the resin was completely in the hydrogen form. It was then washed with about 250 ml redistilled water which required approximately 15 minutes to pass through and to finally give a completely neutral effluent. Hereafter, potassium chloride solution of the proper normality was passed, rapidly at first and later slowly, until constant normality of hydrochloric acid was obtained.

For generation of very dilute potassium hydroxide, Amberlite XE 67 was used as described earlier[11]. When 0.01 N and stronger solutions of potassium chloride were utilized, the normality of the resulting alkali was found to be significantly low and a little chloride passed through the column. It was not expedient to ascertain the source of this difficulty in view of the finding that strong alkali may be readily generated with Amberlite IRA 400[10] which was not used in this study.

Results and Discussion. Over a period of some weeks, after which the experiments were discontinued, titrations with acid, both added to the reservoir from an external supply and generated in the apparatus from the ion exchange column, were found to be absolutely constant within the limit of error of the titration. Clearly, the length of service of a filling of the ion exchange column will depend on the flow rate and the normality of the salt solution introduced. Calculations from manufacturer's data indicate that the Dowex 50 filling used should provide about 2 liters of 0.01 N hydrochloric acid. This is sufficient for about 10000 microgram-scale titrations with allowance for wastage in filling. It is not necessary that continuous flow be maintained as was done in earlier work[11]. The flow may be stopped when the buret is not used, but the solution remaining in the column must be replaced with slowly flowing solution before constancy is reestablished.

Aside from the inherent flexibility and simplicity of the buret, several additional features may be noted. The glass portion of the buret is attached to the back and scale with three screws which may be removed rapidly

for installing another buret tube. This allows burets of different range and sensitivity to be readily substituted for each other, without the expense of separate mountings. Cleaning of the buret should be required only occasionally but is very readily performed by attaching a suction line to the air inlet and drawing upward through the buret tube whatever cleaning and rinsing solutions are chosen.

Two possibilities for further development of automatic features present themselves. The column which is used for ion exchange generation of acid or base may also serve for generation of strong reducing agents if it is filled with zinc or silver to form a metallic reductor. It may also be equipped with electrodes and the reagent generated electrolytically. Automatic operation of the titration itself should be possible since the stopcock may be actuated by a magnet which can be controlled by a potentiometric or photometric device for detecting endpoints. Some of these developments may be the subject of further investigation.

Summary.

A simple capillary buret equipped with reservoir and semi-automatic filling is described. It may also be equipped with ion exchange columns that serve to generate standard acid or base during titration, allowing a simple potassium chloride solution to serve as the only standard solution for either acid or base titrations. The possibilities of adapting it to automatic generation of solutions other than acid or base are discussed, as well as its possible use as an automatic titrating buret.

Zusammenfassung.

Die beschriebene einfache Kapillarbürette ist derart mit einem Vorratsgefäß verbunden, daß die benötigte Säure oder Base während der Titration durch Ionenaustausch erzeugt werden kann. Auf diese Weise genügt eine einzige Kaliumchloridmaßlösung für die Ausführung alkalimetrischer und acidimetrischer Titrationen. Auf die Möglichkeit, andere Maßlösungen durch Reduktion, Oxydation oder Elektrolyse in ähnlicher Weise herzustellen, wird hingewiesen. Potentiometer oder photoelektrische Zellen könnten benützt werden, um die Bürette automatisch zu betätigen.

Résumé.

On décrit une burette capillaire simple munie d'un réservoir et du remplissage semi-automatique. Elle peut aussi être adaptée à des colonnes échangeuses d'ions qui servent à produire un acide ou une base titrée durant le dosage, ce qui permet de n'utiliser qu'une seule liqueur titrée de chlorure de potassium aussi bien pour l'acidimétrie que pour l'alcalimétrie. On discute des possibilités d'adaptation à la production automatique de solutions autres que les acides et les bases ainsi que de l'emploi possible comme burette automatique.

Literature.

[1] *P. L. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis, New York: J. Wiley & Sons. 1950.

[2] *P. Brandt-Rehberg*, Biochemic. J. **19**, 270 (1925).

[3] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, C. r. trav. lab. Carlsberg, **19**, No. 4 (1931); J. Physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

[4] *K. Schwarz*, Mikrochem. **13**, 1 (1933); **18**, 309 (1935).

[5] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, New York: J. Wiley & Sons. 1942.

[6] *K. Linderstrøm-Lang* and *H. Holter*, C. r. trav. lab. Carlsberg, sér. chim. **19**, No. 14 (1933).

[7] *E. J. Conway*, Microdiffusion Analysis and Volumetric Error, New York: Van Nostrand. 1940.

[8] *P. F. Scholander*, Science **95**, 177 (1942); *P. F. Scholander, G. A. Edwards*, and *L. Irving*, J. Biol. Chem. **148**, 495 (1943).

[9] *R. C. Sisco, B. Cunningham*, and *P. L. Kirk*, J. Biol. Chem. **139**, 1 (1941).

[10] *J. Steinbach* and *H. Freiser*, Analyt. Chemistry **24**, 1027 (1952).

[11] *B. W. Grunbaum, W. Schöniger*, and *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **24**, 1857 (1952).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.

Ordinary Meeting of the Society.

An Ordinary Meeting of the Society, organised by the Physical Methods Group, was held at 6.30 p. m. on Friday, January 30th, 1953, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham. The Chair was taken by the President, Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., F. R. I. C. The subject of the meeting was "Chromatography" and the following papers were presented and discussed:

"Chromatography Past and Present", by *Trevor I. Williams*, B. A., B. Sc., D. Phil.

Far from being a modern discovery, chromatography, with the exception of ion exchange chromatography, has been applied in many different fields of chemistry for at least a century. That it has been widely, indeed universally, used only during the last fifteen years may be attributed to the fact that only comparatively recently have many problems arisen for which chromatography has unique advantages over older and well established methods.

Inorganic paper chromatography was intensively studied by *Runge* about 1850 and many of his original chromatograms are still extant. In the nineteenth century he was followed by *Schoenbein* and *Goppelsroeder*, and in the early twentieth century by *Gruss*. Modern interest in it, however, stems from the work of *Martin* and *Synge*. The originators of adsorption chromatography were *Day*, *Albrecht* and *Engler*, and *Tswett*, though as early as 1850 the soil chemists *Thompson* and *Way* were perfectly familiar with the separations that occur on columns of adsorbent. Modern interest stems from the application of the method in the carotenoid field initiated by *Lederer* and *Kuhn*. Ion exchange chromatography was developed during the last war when it proved of immense value for isolating the tiny quantities of fission products resulting from the various atomic projects; it also revolutionized the chemistry of the rare earths.

There are now few fields of chemical analysis in which chromatography in one of its three principal forms has not proved equal to or superior to conventional methods. In the inorganic field an alternative to conventional group analyses has been found in paper chromatography. In organic analyses it has proved especially valuable in examining complex natural products, such as food and drink, in which unidentifiable constituents often interfere with normal tests. In the biochemical and medical field chromatography has been used in the analysis of such diverse substances as vitamins, hormones, antibiotics, drugs and alkaloids; especially important is the application to

urine analysis. The ready availability of radioactive isotopes has proved an important development, most particularly in paper chromatography. Chromatography in the gas phase has received some attention and proved very valuable in the inert gas field, but undoubtedly much progress can be made here; indeed, this is perhaps the most promising field for future progress.

"Inorganic Chromatography on Cellulose. Part XIV. The Quantitative Separation of Rhodium, Palladium, Iridium and Platinum", by *D. B. Rees-Evans* and *R. A. Wells*, B. Sc., A. R. I. C.

The separation of the platinum metals has hitherto involved a complicated procedure of precipitation, solution and reprecipitation. A new method was presented which utilises the principles of partition chromatography, in obtaining a quantitative separation of rhodium, iridium, platinum and palladium. The process, which employs cellulose as the adsorbent and organic solvents as eluting agents, is relatively speedy and is capable of reducing the concentration of one metal in another from 50 to < 0.001 per cent. in one operation. When dealing with a mixture of all four metals a solution of the sodium chloro-salts is freshly prepared in chlorine water and the platinum, palladium and iridium are then separated from rhodium in a cellulose column by extraction with a ketonic solvent. Suitable precautions are necessary throughout the separations to ensure that the metals remain in the same valency state and same salt form. The mixture of platinum, palladium and iridium is treated with sulphuric and perchloric acids and transferred to a second column, where, under suitable conditions platinum and palladium are extracted in acetone solution, from the iridium. The platinum, palladium mixture, after conversion to nitrate solution, is finally transferred to a third column and palladium is extracted from platinum with an ether, nitric acid mixture.

Radioactive tracer technique, together with spectrographic analysis and separations by paper strip chromatography, have been used to determine the efficiency of the separations. The process has been tested with the ratio of one metal to another varying from 1:1 to 100:1. Experiments have normally been carried out with 0.2 g quantities of the mixed metals but larger scale separations with 2 g of the metals have been successfully completed.

"Chromatography of the Carbohydrates and their Derivatives", by *J. K. N. Jones*, Ph. D., D. Sc.

Within recent years, considerable advances have been made in the separation and quantitative analysis of carbohydrates and of their derivatives. These advances have been made possible, in the main, by the discovery of paper partition chromatography; adsorption chromatography has also been found to be a useful analytical tool.

The sugars may be separated on sheets of paper by use of solvent mixtures which are acidic, neutral or basic in reaction. In general, acidic solvents are used to separate acidic and neutral sugars, basic solvents, in which most acidic sugars are immobilised, are used to separate basic and neutral sugars, and neutral solvents are used to separate neutral sugars. Phenol-water mixture is a solvent in which the relative rates of movement of sugars are greatly altered. The sugars are detected (1) by virtue of their reducing power, (2) by conversion to coloured derivatives with aromatic amines, (3) by oxidation with periodate solution, (4) by formation of coloured compounds, or (5)

by use of radioactive isotopes. They may be estimated on the paper and determined after extraction from the paper. Larger amounts of sugars may be separated on columns of cellulose or starch, or by fractionation of their borate complexes on ion exchange resin or by adsorption on columns of charcoal. This latter method and the technique of adsorption of the sugars or of their derivatives on siliceous earths have provided the means to separate oligosaccharides containing up to seven sugar residues. The acidic sugars (uronic acids) may be adsorbed on basic resins and eluted with acid, while the basic sugars may be adsorbed on acidic resins and eluted with bases; thus it is possible to separate the sugars into basic neutral and acidic fractions and then to fractionate them further as described above. The sugars of higher molecular weight may be fractionated, under favourable conditions, by electrophoresis on paper using the apparatus of *Dent*.

These techniques and their limitations were discussed.

The meeting was preceded by an afternoon visit to the Dunlop Research Centre, Dunlop Rubber Company Ltd., Fort Dunlop, Birmingham 24.

Annual General Meeting of the Microchemistry Group.

The Ninth Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 7 p. m. on Thursday, January 29th, 1953, at the Sir John Cass College, London, E. C. 3.

After the business meeting, the retiring Chairman, Dr. *Cecil L. Wilson*, F. R. I. C., addressed the meeting on "Microchemistry: An Appraisal" (Mikrochem. in press). This was followed by a discussion.

During the afternoon preceeding the meeting a party of members visited the new factory and laboratories of Messrs. L. Oertling Ltd. at St. Mary Cray, Orpington, Kent.

Annual General Meeting of the Scottish Section.

The Eighteenth Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 12.30 p. m. on Wednesday, January 28th, 1953, in the Rhul Restaurant, 123 Sauchiehall Street, Glasgow.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.

The seventy-ninth Annual General Meeting of the Society was held on Friday, March 6th, 1953, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W. 1, with the President, Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., F. R. I. C., in the Chair. The Financial Statement and the Report of the Council for the past year were submitted and approved. The membership of the Society was now 1592, an increase of 14 compared with the corresponding figure last year. The Society held six Ordinary Meetings during the year, five in London (one of which was organised for the Society by the Biological Methods Group) and one in Birmingham (organised for the Society by the Physical Methods Group); in addition, sixteen were held by the Society's Sections and Groups. The Society's journal, *The Analyst*, contained in its 1952 volume the record number of 1032 pages, which included 480 pages of the Proceedings of the First International Congress on Analytical Chemistry, held at Oxford, September 4th to 9th, 1952. The proceedings of the Congress would appear in book form in a few days' time.

The following Officers and Members of Council were elected for the forthcoming year—*President: D. W. Kent-Jones, Past Presidents serving on the Council: Lewis Eynon, G. W. Monier-Williams, J. R. Nicholls* and *George Taylor. Vice-Presidents: A. J. Amos, T. McLachlan* and *Eric Voelcker. Honorary Treasurer: J. H. Hamence. Honorary Secretary: K. A. Williams. Other Members of Council: C. A. Adams, N. L. Allport, A. L. Bacharach, R. C. Chirnside, B. S. Cooper,* Miss *M. Corner, D. C. Garratt, N. Heron, H. W. Hodgson, H. M. N. H. Irving, H. E. Monk* and *H. C. S. de Whalley. Ex-officio Members: T. W. Lovett* (Chairman of the North of England Section), *R. S. Watson* (Chairman of the Scottish Section), *A. M. Ward* (Chairman of the Microchemistry Group), *J. Haslam* (Chairman of the Physical Methods Group) and *H. O. J. Collier* (Chairman of the Biological Methods Group).

In installing the President Elect in the Chair, Dr. *Nicholls* congratulated the members on their choice of one whose services to chemistry were so well known by his connection with the Royal Institute of Chemistry, as well as by his past services to the Society in many capacities.

The new President, Dr. *Kent-Jones*, then called upon the retiring president to deliver his Presidental Address.

Dr. *J. R. Nicholls* first briefly reviewed the progress of the Society. He referred to the inclusion in *The Analyst* of the Proceedings of the First International Congress on Analytical Chemistry held at Oxford last September; credit for the record speed of publication was due to Mr. *Chirnside*, the Honorary Secretary of the Congress, and the Editorial staff of the Society.

The President's address was on the subject of "*Public Health Hazards and the Analytical Chemist*". Whilst any legislative control to minimise such hazards must be founded on medical and pharmacological advice, it was the chemist who gave evidence to enforce such control. He summarised the conclusions given in the Fourth Annual Report of the Advisory Council (1950–1951, H. M. Stationery Office, Cmd. 8299) and put forward his views on implementing the policy there expressed. Public Health Hazards arose from pollution of the air with carbon dioxide and dust, leading to the formation of fogs; water hazards arising from the presence of trace elements; food hazards; clothing hazards; cosmetic hazards; and household hazards. Food hazards could be divided into metallic contamination, bacterial contamination, extraneous matter, wrapping materials, insecticidal residues and chemicals in food. In this last category, synthetic chemicals must not be regarded as necessarily more toxic than natural ones. Whilst there was no foreseeable difficulty with such relatively pure substances as anti-oxidants, emulsifying agents, antistaling agents and preservatives, the use of food colours was a problem. A list of prohibited colours was made over 25 years ago, and it could not be accepted that it listed all the harmful ones. Synthetic colours were usually made by coupling intermediates, some of which were known to be toxic. The effect of the possible breakdown of these colours in the body was not known. Another problem of recent development was the possible effect on the consumer of the use of drugs such as stilboestrol and antibiotics in the production of meat. Clothing hazards included

the effect on the skin of dyes, moth proofing agents and bleaching agents. Cosmetic hazards might arise through lack of control over their constituents, such as dyes. Household hazards arose from the use of detergents that were so efficient that little rinsing appeared necessary. The effect of these detergents, discharged with sewage to rivers, on water subsequently drawn for household use had also to be considered.

The control of public health hazards could be directed to the prevention of (i) hazards due to lack of hygiene, (ii) hazards due to contamination, and (iii) hazards due to "chemicals" in the widest sense. Hazards due to lack of hygiene were preventable or minimised by proper hygiene, and there was adequate legislation to make this effective in the realm of public health. Reputable manufacturers' standards were generally higher than the prescribed minima, and education and common sense were sufficient safeguard in the household. Hazards due to contamination arose from the presence of traces unavoidable even in the best commercial practice. Statutory tolerances were appropriate, and existed for food. In this connection our Society played an essential part, as permissive tolerances had to be enforced and it was the chemist who developed methods of determining contaminants. Hazards due to chemicals could not be appropriately controlled by statutory tolerances: a chemical should either be permitted or forbidden.

It was necessary to review periodically any such control. This could only be achieved by a permanent body; the Poisons Board, in its field, was an example of such a body. An important problem was the hazard arising from the use of chemicals whose harmlessness had not been proved.

The standing committee should review the evidence for the use in food of any new chemical. The use of artificial sweeteners illustrated this point. Two such chemicals found favour in this country, saccharin and dulcin. Recent toxicological tests had shown saccharin to be completely harmless, but dulcin had harmful effects on different species of animals at certain concentrations and under specified conditions. This would justify such a standing committee banning the use of dulcin. Another sweetener, P 4000, had been advertised abroad as completely harmless to humans, but the tests were not disclosed. In more extended tests in the United States harmful effects were produced in animals, which showed the importance of prescribing the test conditions. The proposed standing committee would not permit the use of P 4000 in food until it had reviewed the results of adequate tests.

Another example was that of food colours. A subcommittee of the Food Standards Committee was considering this subject, but had not yet reported, and its conclusions could not be presumed. However, it was carrying out in a limited field the functions that the suggested standing committee should perform over the whole field. If such a committee

prepared a list of permitted colours, it was important that chemical specifications should be given, as colours of lesser purity than that required for food colouring were often made for other purposes. If it was thought proper to protect the public more fully from the hazards that might arise from the use of harmful colours, a permitted list should be compiled from those colours now in use that have been adequately tested pharmacologically, and no new colour should be added until so tested and found satisfactory. Any colour on the list found harmful should be withdrawn at once, or after a specified time, according to the risk involved.

Colours in cosmetics would similarly be controlled; this should be acceptable to industry, which bears the ultimate civil liability for any hazards that might occur.

Annual General Meeting of the Biological Methods Group.

The Eighth Annual General Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held in the Chemical Society's Rooms, Burlington House, London W. 1, on Thursday, December 11th, 1952, at 6.15 p. m. Dr. *Collier*, Chairman of the Group, was unavoidably delayed and his place was taken by Mr. *A. L. Bacharach*.

The following were elected Officers of the Group for the ensuing year:

Chairman—Dr. *H. O. J. Collier*

Vice-Chairman—Dr. *L. J. Harris*, F. R. I. C.

Hon. Secretary and *Treasurer* Mr. *S. A. Price*, B. Sc., Walton Oaks Experimental Station, Vitamins Ltd., Dorking Road, Tadworth, Surrey.

The Annual General Meeting was followed at 6.30 p. m. by an Ordinary Meeting of the Group, at which Dr. *H. O. J. Collier* was in the Chair and thirty-two other members and guests were present. The following papers were presented and discussed:

"*A Method of Identifying the Presence or Absence of Splenin 'A' and Splenin 'B' in Serum using Guinea Pigs*", by *Raymond Greene* and *Josephine Vaughan-Morgan*.

The variation of bleeding time in guinea pigs living under controlled conditions was established. Injections were made of the chloroform-soluble Splenin "A" of normal serum and the acetone-soluble Splenin "B" from the serum of patients with rheumatoid arthritis, and the effect on the normal bleeding time noted.

A description of the method was given, followed by a discussion of the difficulties encountered and the reasons for carrying out the investigation.

"*The Application of Large Plate Methods to Microbiological Assays of Antibiotics and Vitamin Products*", by *K. A. Lees* and *J. P. R. Toothill*.

"Part I. Precision Assays". By careful control of conditions, and by development of suitable 12 · 12 designs, several unknowns can be simultaneously assayed on a single large plate with an error of about 1%. This technique has been developed for assaying purified antibiotic and vitamin products

when the error due to impurities in the sample is known to be less than 1%. A feature of this assay method is that, besides the usual checks on validity, such as for parallelism and curvature, direct checks on the accuracy of the dilutions employed are available from the internal evidence of each $12 \cdot 12$ design.

"Part II. Routine Assays". To obtain assays with an error of about 5% by large plate methods suitable for routine purposes, some of the checks on accuracy and validity in the $12 \cdot 12$ designs have been eliminated, thus enabling 8 or 9 preparations to be compared on a single plate.

For the routine designs dealing with 8 preparations, some simple arithmetic and a nomographic evaluation of the potency ratios enable the best estimates of these ratios to be objectively obtained. Replicate assays were examined for consistency (using the error of the assay method as determined over long periods) by means of a simple rough test.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group.

The Thirty-ninth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society was held at 6.30 p. m. on Tuesday, March 3rd, 1953, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London W. 1. Dr. *J. Haslam* was in the Chair and about fiftyfive members and visitors were present.

The following papers on "*Absorptiometry*" were presented and discussed:

"*The Use of High Absorbancy Reference Standards in Absorptiometry*", by *H. M. Irving*, M. A., D. Phil., F. R. I. C.

Whenever the existence of a relationship between the concentration, C, of a solution and its transmittancy, T, or absorbancy (optical density), A, forms the basis of a determination of the former, experimental uncertainty in measuring T or A introduces an uncertainty in the result. The magnitude of the relative analytical error, $\Delta C/C$, is a function of T (or A). If the usual method of measuring the absorbancy of a sample against a "blank" or reference standard of pure solvent is adopted, the concentration range for maximum precision can be determined from the point of inflection of a plot of T against $\log C$. Minimum error occurs when $A = 0.434$ ($T = 36.8$ per cent.), but there is no advantage in the device sometimes advocated of making known additions of material to that under investigation to bring the absorbancy up to this figure.

If, however, the reference standard of pure water is replaced by a solution of the substance under investigation, the measurement of relative transmittance (or differential absorbancy) still permits of a determination of sample concentration and the precision is considerably increased. Such use of high absorbancy reference standards has enabled absorptiometry to be applied to the analysis of copper, nickel, manganese and titanium alloys in which the named element is the major constituent, and their use can increase the precision of measurements involving two or more absorbing components.

The effects on precision of deviations from Beer's law, and of varying intensity of light sources, changes in slit widths, and other instrumental factors were considered in relation to the problem of determining the best experimental conditions for "Beckman-type" and other instruments in common use.

"*The Determination of Titanium by Precision Absorptiometry*", by *W. T. L. Neal*, M. A., A. R. I. C., and *H. G. Short*, M. Sc., A. R. I. C.

The titanium-hydrogen peroxide reaction has been used in the determination of titanium by precision absorptiometry with a Unicam SP 500 spectrophotometer.

The optimum concentration of reference solution has been determined by an experimental approach and the results obtained were presented in graphical form and discussed.

The effect and interrelation of various factors affecting the precision of the method (e. g., acid concentration, temperature, etc.) have been examined. On the basis of these results a standard operating technique has been developed for the determination of titanium in titanium metal and titanium-oxygen alloys. This technique was described in detail, and the results obtained on a number of samples were given. The precision has been found to be better than one in a thousand.

The accuracy of course depends on the standard used for calibration. In the present work this was a sample of titanium metal of 99.92 per cent. purity, in which all known impurities had been directly determined.

Buchbesprechungen.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von *L. Zechmeister*, Pasadena. 9. Band. Mit 20 Abb., XI, 535 S., Wien: Springer-Verlag. 1952. S 395,—, DM 79,—, $ 18,80, sfr. 81,—; geb. S 412,50, DM 82,50, $ 19,60, sfr. 84,50.

Zehn interessante Gebiete der Naturstoffchemie behandelt der neue IX. Band dieser bekannten Schriftenfolge, der in Tradition gewordener Weise berufene Spezialisten über ausgewählte Kapitel ausführlich in jener repräsentativen Ausstattung zu Worte kommen läßt, wie sie für den Verlag charakteristisch ist.

Zuerst berichtet *Inhoffen* über die „Synthetische Chemie der Carotinoide", u. a. über die cis-Isomeren, und schafft an Hand reichen Formelmaterials einen guten Überblick. *Baxter* hebt dann mit „Syntheses and Properties of Vitamin A and Some Related Compounds" spezielle Carotinoide, darunter Retinen und Vitamin A_2, heraus; zahlreiche Tabellen mit den wichtigsten Eigenschaften auch von Zwischenprodukten sparen uns viel Sucharbeit in der umfangreichen Literatur. Im 3. Abschnitt summiert *Meunier* unsere Kenntnisse über „Les Antivitamines", also Stoffe, die infolge ihres meist vitaminähnlichen Baues die Wirkung von Vitaminen, z. B. durch Blockierung von Cofermenten verhindern und daher zu Mangelerscheinungen beim Tier, aber auch bei Mikroorganismen führen. In den „Recent Investigations on Ergot Alkaloids" werden wir von *Stoll* durch das Labyrinth der Reindarstellung, Struktur- und Konfigurationsermittlung der Mutterkorn-Wirkstoffe geführt und der Autor schließt auch noch die synthetischen Resultate und die Pharmakologie an. Im 5. Kapitel, das aus der Feder von *Tomita* stammt, finden wir die Menispermaceenalkaloide, die zur Biscoclaurinreihe gehören und insbesondere stereochemisch bemerkenswerte Verhältnisse zeigen. Bei der Behandlung der „Naturally Occurring Coumarins" zeigt ein auf diesem Gebiete unbekannter Autor, daß umgekehrt das Gebiet ihm wohl bekannt ist; eine zusammenfassende Erkenntnis könnte man irrtümlich

ihm selbst zuschreiben (S. 226), da er sie — entgegen seiner sonstigen Gepflogenheit — ohne Literaturzitat bringt. *Borsook* widmet als nächster Autor ein umfangreiches Kapitel der „Biosynthesis of Proteins and Peptides including Isotopic Tracer Studies" mit Arbeiten, die die Grenzen chemischer Forschung um eine Stufe weiter zu bringen berufen sind. In *Kalckars* Abhandlung über „Enzymes of Nucleoside Metabolism" lernen wir die phosphorolytische Wirkung gewisser Enzyme auf Nucleoside kennen, worauf *McNutt* „Nucleosides and Nucleotides as Growth Substances for Microorganisms" in den Blickpunkt bringt. Der Band schließt mit „Some Current Concepts of the Chemical Nature of Antigens and Antibodies" (von *Campbell* und *Bulman*), wobei neben chemischen Vorstellungen auch physikochemische und mathematische Gesichtspunkte die nötige Würdigung erfahren.

Kaum eines dieser vielseitigen Kapitel, das nicht eine glänzende Illustration für die Möglichkeiten wäre, die die Mikrochemie, die weitere Größenordnungen nach unten zu erschließen im Begriffe ist, geschaffen hat. Ein wertvolles Werk, das wieder die Notwendigkeit eines Spezialistentums mit unspezialisierter, breiter Grundausbildung eindringlich unter Beweis stellt. *F. Kuffner*-Wien.

Olof Samuelson: **Ion Exchangers in Analytical Chemistry.** Mit 47 Abb., XVII, 291 S. Stockholm: Almqvist & Wiksell; New York: John Wiley & Sons, Inc. 1952.

Wenn auch, wie der Verfasser hervorhebt, die Anwendung fester Adsorptionsmittel in der analytischen Chemie keineswegs neu ist, ist doch ein Buch über Ionenaustauschverfahren in der Analytik ohne Zweifel zeitgemäß und nötig. Seit es möglich ist, durch künstliche Herstellung von Austauschern deren Eigenschaften in breitem Rahmen willkürlich zu beeinflussen, wurden so viele auch für den Analytiker höchst bedeutsame Fortschritte in der Verwendung dieser Stoffe erzielt, daß ein geordneter Überblick nur mit einem eigenen Spezialwerk geboten werden kann. Diese Aufgabe scheint dem Verfasser in vorzüglicher Weise gelungen zu sein.

Ein allgemeiner Teil des Buches behandelt die Eigenschaften der Austauscher, die Austauschgleichgewichte, die Kinetik und die in einer Austauschsäule ablaufenden Vorgänge. Ein praktischer Teil beschäftigt sich mit der Technik der analytischen Anwendung von Trennungsverfahren mit Hilfe von Ionenaustauschern. Der dritte und letzte Teil des Buches bringt schließlich eine große Zahl konkreter Anwendungsmöglichkeiten aus dem Gebiet der anorganischen, organischen und biochemischen Analytik einschließlich der Verfahren zur Reinigung und Wiedergewinnung analytischer Reagenzien. Damit bietet sich nicht nur eine Fundgrube wertvollster Möglichkeiten für die Trennung von Gemengen bis zur Spurenbestimmung, sondern auch eine Fülle von Anregungen für Forschung und Praxis. Reichhaltige, den einzelnen Abschnitten beigegebene Literaturverzeichnisse zeigen, welchem Interesse diese elegante Methodik schon bisher begegnete. Im Anhang findet sich eine tabellarische Übersicht einiger handelsüblicher Ionenaustauscher mit der Kennzeichnung ihrer speziellen Eigenschaften.

Das vom Verlag gediegen ausgestattete Buch kann mit der Anerkennung der Fachwelt und weiter Verbreitung rechnen. *M. K. Zacherl*-Wien.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation	
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie	
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry	
J. Physiol.	Journal of Physiology	
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie	
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry	
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte	
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift	

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.